506.46
A185
15
91
83

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV.—NÚMEROS 1 2 Y 3.
JULIO, AGOSTO Y SEPTIEMBRE DE 1916

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
276644
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA RENACIMIENTO
CALLE DE SAN MARCOS, 42
1916

ADVERTENCIA

Los originales para la Revista de la Academia se han de entregar completos, en la Secretaría de la Corporación, antes del día 20 de cada mes, pues de otro modo quedará su publicación para el mes siguiente.

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE MADRID

ART. 117 DE LOS ESTATUTOS DE LA ACADEMIA

«La Academia no adopta ni rehusa las opiniones de sus individuos; cada autor es responsable de lo que contengan sus escritos.»

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV

MADRID
IMPRENTA RENACIMIENTO
CALLE DE SAN MARCOS, 42.
1916

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE MADRID

ACADÉMICOS DE NÚMERO

Excmo. Sr. D. José Echegaray, *Presidente.*
Zurbano, 56.

Sr. D. Joaquín González Hidalgo, *Vicepresidente.*
Carmen, 6 y 8.

Excmo. Sr. D. Daniel de Cortázar.
Velázquez, 10.

Excmo. Sr. D. José Rodríguez Carracido, *Bibliotecario.*
Augusto Figueroa, 41 cuad.º

Excmo. Sr. D. Francisco de P. Arrillaga, *Secretario.*
Valverde, 26.

Ilmo. Sr. D. Eduardo Torroja y Caballé.
Requena, 9.

Excmo. Sr. D. Amós Salvador y Rodrigáñez.
Carrera de San Jerónimo, 53.

Excmo. Sr. D. Juan Navarro-Reverter.
Barquillo, 15.

Excmo. Sr. D. Lucas Mallada.
Marqués de Urquijo, 2.

Excmo. Sr. D. Santiago Ramón y Cajal.
Alfonso XII, 72.

Ilmo. Sr. D. Pedro Palacios, *Tesorero.*
Monte Esquinza, 9.

Sr. D. Blas Lázaro e Ibiza, *Contador.*
Palafox, 19.

Excmo. Sr. D. José Muñoz del Castillo.
Quintana, 38.

Excmo. Sr. D. Leonardo de Torres y Quevedo.
Válgame Dios, 3.

Excmo. Sr. D. José María de Madariaga, *Vicesecretario.*
Zurbano, 18.

Ilmo. Sr. D. José Rodríguez Mourelo.
Piamonte, 14.

Excmo. Sr. D. José Marvá y Mayer.
Plaza de Santa Catalina de los Donados, 3.

Ilmo. Sr. D. Rafael Sánchez Lozano.
Génova, 21.

Excmo. Sr. D. José Gómez Ocaña.
San Agustín, 7.

Sr. D. Vicente Ventosa y Martínez de Velasco.
Amnistía, 10.

Ilmo. Sr. D. Nicolás de Ugarte y Gutiérrez.
Plaza de la Antigua, 1. — Guadalajara.

Excmo Sr. D. Gustavo Fernández Bastos.
Claudio Coello, 30 y 32.

Ilmo Sr. D. Vicente de Garcini.
Alarcón, 5.

Sr. D. Miguel Vegas.
Pez, 1 y 3.

Sr. D. Blas Cabrera.
Paseo de Martínez Campos, 1.

Sr. D. Enrique Hauser.
Zorrilla, 33.

Ilmo. Sr. D. Eduardo Mier y Miura.
Serrano, 20.

Excmo Sr. D. José Casares.
Plaza de Santa Catalina de los Donados, 2.

Sr. D. Luis Octavio de Toledo.
Velázquez, 28.

Sr. D. Ignacio González Martí.
Hernán Cortés, 7.

Excmo. Sr. D. Joaquín María Castellarnáu.
Velázquez, 11.

Sr. D. Augusto Krahe.
Moreto, 7.

Ilmo. Sr. D. Pedro de Avila y Zumarán.
Travesía de la Ballesta, 8.

Ilmo. Sr. D. Ignacio Bolívar.
Paseo de Martínez Campos, 17.

Excmo. Sr. D. Bernardo Mateo Sagasta.
San Marcos, 39.

ACADÉMICO ELECTO

Sr. D. José Ruiz Castizo y Ariza.
Alberto Aguilera, 46.

La Academia está constituída en tres Secciones:

1.ª Ciencias exactas.—Sres. Navarro-Reverter, *Presidente;* Vegas, *Secretario;* Arrillaga, Torroja, Torres Quevedo, Ventosa, Ugarte, Fernández Bastos, Garcini, Octavio de Toledo y Krahe.

2.ª Ciencias físicas. — Sres. Rodríguez Carracido, *Presidente;* Rodríguez Mourelo, *Secretario;* Echegaray, Salvador, Muñoz del Castillo, Madariaga, Marvá, Cabrera, Hauser, Mier, Casares y González Martí.

3.ª Ciencias naturales. — Sres. González Hidalgo, *Presidente;* Bolívar, *Secretario;* Cortázar, Mallada, Ramón y Cajal, Palacios, Lázaro, Sánchez Lozano, Gómez Ocaña, Castellarnáu, Avila y Sagasta.

ACADÉMICOS CORRESPONSALES NACIONALES

Sr. D. Andrés Poey. *París.*
Sr. D. Eduardo Boscá y Casanoves. *Valencia.*
Ilmo. Sr. D. Luis Mariano Vidal. *Barcelona.*
Excmo. Sr. D. Leopoldo Martínez Reguera. *Madrid.*
Sr. D. Ramón de Manjarrés y de Bofarull. *Sevilla.*
Sr. D. Zoel García de Galdeano. *Zaragoza.*
Sr. D. Eduardo J. Navarro. *Málaga.*
Ilmo. Sr. D. José María Escribano y Pérez. *Murcia.*
Sr. D. Lauro Clariana y Ricart. *Barcelona.*
Excmo. Sr. D. Rafael Breñosa y Tejada. *Segovia.*
Excmo. Sr. D. Juan Bautista Viniegra y Mendoza, Conde de Villamar. *Madrid.*
Sr. D. Juan Vilaró Díaz. *Habana.*
Excmo. Sr. D. Joaquín de Vargas y Aguirre. *Salamanca.*
Excmo. Sr. D. José J. Landerer. *Valencia.*
Sr. D. José Eugenio Ribera. *Madrid.*
Sr. D. Eugenio Mascareñas. *Barcelona.*
Sr. D. Tomás Escriche y Mieg, *Barcelona.*

Sr. D. Bernabé Dorronsoro. *Granada.*
Sr. D. Esteban Terradas. *Barcelona.*
Sr. D. Ventura Reyes Prosper. *Toledo.*
Excmo. Sr. D. Andrés A. Comerma. *Ferrol.*
R. P. Longinos Navás, S. J., *Zaragoza.*
Sr. D. José M.ª Plans y Freire. *Zaragoza.*
Sr. D. Domingo de Orueta. *Gijón.*
Ilmo. Sr. D. Ramón Adau de Yarza, *Lequeito.*
Sr. D. Gonzalo Brañas, *Oviedo.*

ACADÉMICOS CORRESPONSALES EXTRANJEROS

Anguiano (A.). *Méjico.*
Lemoine (V.). *Reims* (?).
Barrois (Ch.). *Lille.*
Hoonholtz, Barón de Teffé (A. L. de). *Río de Janeiro* (?).
Gomes Teixeira (F.). *Porto.*
Príncipe de Mónaco (S. A. el). *Mónaco.*
Choffat (P.). *Lisboa.*
Arata (P. N.). *Buenos Aires.*
Carvallo (M.). *París.*
Eneström (G.). *Estocolmo.*
Ferreira da Silva (A. J.). *Porto.*
Pina Vidal (A. A. de). *Lisboa.*
Brocard (H.). *Bar-le-Duc.*
Ocagne (M. d'). *París.*
Romiti (G.). *Pisa.*
Wettstein Ritter von Westersheim (R.). *Viena.*
Engler (A.). *Berlín.*
Guedes de Quiróz, Conde de Foz (G.). *Lisboa.*
Rayleigh (Lord). *Salisbury.*
Arrhenius. (S.). *Estocolmo.*
Ramsay (G.). *Londres.*
Castanheira das Neves (J.). *Lisboa.*
Pilsbry (E.). *Filadelfia.*

Porter (C. E.). *Santiago de Chile.*
Herrero Ducloux (E.). *La Plata (República Argentina).*
Chervin (A.). *París.*
Urbain (G.). *París.*
Moureu (C.). *París.*
Sarasin (E.). *Ginebra.*
Guye (F. A.). *Ginebra.*
Guimarães (R.). *Lisboa.*
Capellini (J.). *Bolonia.*
Sabatier (P.). *Toulouse.*
Campbell (G. W.) *Mount Hamilton (California).*

I.—Conferencias sobre Física matemática. Teoría cinemática de los gases (primera parte.)

Conferencia décimaséptima.

SEÑORES:

En estas ideas que venimos recordando de la teoría del movimiento de un cuerpo rígido, como precedente necesario para la teoría cinemática de un gas, cuyas partículas sean cuerpos sólidos sumamente pequeños, de forma cualquiera, que no especificamos, e iguales entre sí, habíamos llegado a la parte última de aquel problema.

Conocíamos el movimiento del centro de gravedad; suponíamos que ese centro de gravedad en un instante dado había coincidido con un punto determinado del espacio, y para completar la solución suponíamos fijo dicho centro de gravedad y necesitábamos determinar las ecuaciones que hubieran de darnos los valores de ψ, θ y φ, coordenadas, que llamábamos de la orientación del cuerpo.

Ellas, en efecto, nos fijaban para cada instante la posición de los ejes de inercia, y como van éstos unidos invariablemente al cuerpo, claro es que la posición de éste también quedaba definida para el instante t.

Ligeramente vamos ahora a indicar la solución de este problema, solución que se encuentra en casi todos los tratados de mecánica, y cuyo desarrollo, idéntico en el fondo, puede ser muy diverso en la forma para cada uno de ellos.

Nosotros seguiremos el sistema de Mr. Appell.

***

Y todavía necesitamos acudir al recuerdo de un concepto mecánico, con el que de seguro están familiarizados mis alumnos.

Nos referimos a este concepto: *Momento de una fuerza con relación a un eje.*

Sea AB (fig. 49) una fuerza y sea un eje OE.

Por un punto O del eje tracemos un plano MN perpen-

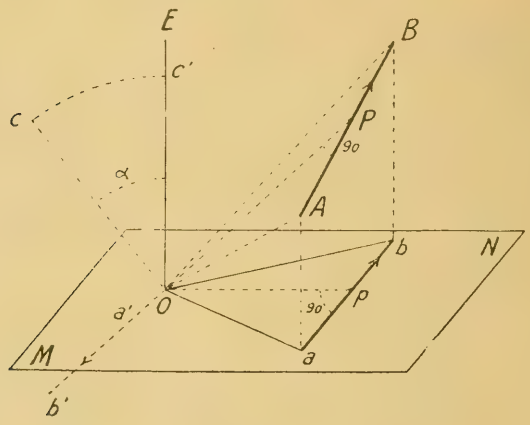


Figura 49.

dicular a él y proyectemos la fuerza AB sobre este plano: sea ab la proyección de AB en MN.

Si desde el punto O bajamos Op perpendicular a ab, llamaremos momento de la fuerza AB con relación al eje E, el producto de dicha proyección ab por la perpendicular Op que acabamos de definir.

En suma:

$$\text{Momento } AB \text{ respecto a } OE = ab.\ Op.$$

Este teoría de los momentos es en el fondo idéntica a la teoría de los pares de Poinsot.

Momentos de fuerzas y pares de fuerzas son en realidad conceptos idénticos.

Lo mismo da decir: el momento de ab con relación a O, que decir un par de fuerzas situadas en el plano MN, en que cada fuerza tiene el valor ab, y el brazo de palanca es Op.

Con la definición del momento que acabamos de dar y con la teoría de los pares se enlaza este otro concepto mecánico: Momento de una fuerza AB con relación a un centro O.

Este momento es el producto de la fuerza AB por la perpendicular OP trazada desde el centro O sobre la fuerza BA en el plano OAB, es decir:

$$\text{Momento } AB \text{ con relación a } O = AB.\ OP.$$

También este momento equivale a un par situado en el plano que pasa por O y AB, en que la fuerza es AB y el brazo de palanca OP.

Y se demuestra fácilmente, que el par que determinan la fuerza AB y el punto O tiene por proyección sobre el plano MN el par determinado por ab y dicho origen O, de suerte que si OC es el eje del primero y se proyecta sobre OE, la proyección OC' será el eje del par proyectado (O, ab) o bien $ab.p$.

En efecto:

$$\text{par } (O, AB) = OP.\ AB = 2 \text{ área triángulo } OAB$$
$$\text{par } (o, ab) = op.\ ab = 2 \text{ área triángulo } Oab;$$

pero el triángulo oab es la proyección del triángulo OAB, es decir,

$$\text{triángulo } Oab = \text{proyección del triángulo } OAB =$$
$$= \text{área } OAB, \cos.\ \alpha,$$

siendo α el ángulo de los dos planos, luego

$$\text{par } (o, ab) = \text{par } (oAB).\ \cos\ \alpha;$$

de donde se deduce la misma relación $OC' =$
$= OC \cos\ \alpha$ entre los ejes de los pares.

En general sean tres planos coordenados rectangulares.

Proyectar al par O, AB sobre los tres planos equivale a proyectar su eje OC sobre los tres ejes Ox, Oy, Oz.

Generalicemos aún estas ideas.

Si consideramos un punto m de un sistema representando también m su masa y designamos por V su velocidad, este punto tendrá una cantidad de movimiento, según se define en mecánica, representada por

$$mV,$$

y esta cantidad de movimiento equivaldrá a una cierta fuerza, es decir, que existirá una fuerza

$$F = mV$$

que actuando durante la unidad de tiempo sobre m producirá dicha cantidad de movimiento.

Luego podremos aplicar a la cantidad de movimiento mV todos los conceptos, definiciones y consecuencias que acabamos de exponer respecto a la fuerza AB de la figura 49.

Una cantidad de movimiento tendrá un momento que se llamará momento de la cantidad de movimiento respecto a un eje E, la cual se obtendrá multiplicando su proyección ab sobre el plano MN por la cantidad Op.

Asimismo la cantidad de movimiento mV, si la representamos por AB, tendrá un momento con relación al punto O.

Estos momentos de las cantidades de movimiento podrán representarse por pares, y estos pares tendrán también sus ejes y quedarán definidas las componentes, respecto a tres ejes rectangulares, del eje del par de una cantidad de movimiento.

Basta considerar a las rectas AB y ab, no como fuerzas, sino como cantidades de movimiento.

*
* *

Dicho esto, aunque de paso, y sin insistir en ello, podemos establecer dos teoremas fundamentales respecto al movimiento de un sistema de puntos.

El primero, sólo con el objeto de no dejar incompleta esta exposición; el segundo, porque ya nos interesa más directamente.

Primer teorema. — Imaginemos (fig. 50) un sistema de

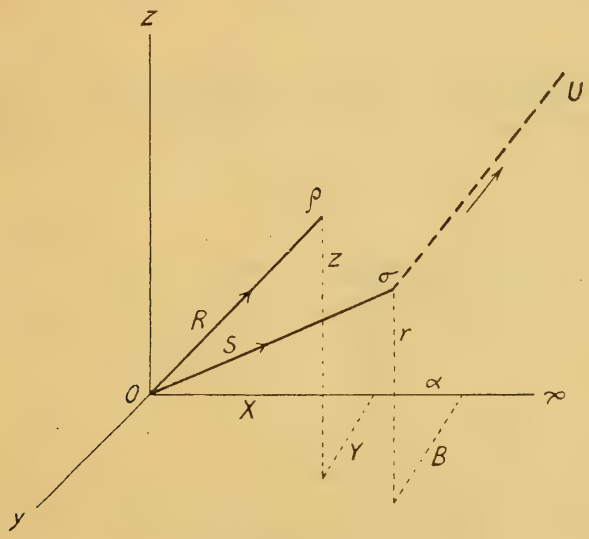


Figura 30

puntos en movimiento bajo la acción de un sistema de fuerzas.

Para no complicar la figura, ni representamos todos los puntos ni representamos todas las fuerzas.

Transportemos éstas al origen O, y claro es que dichas fuerzas, transportadas al punto O, tendrán en general una resultante, que la representaremos por R, y el extremo del vector, que equivale a tal fuerza, lo designaremos por ρ.

En un instante dado, el vector R y el punto ρ tendrán una posición determinada y única independiente del sistema de ejes.

Para los ejes elegidos arbitrariamente x, y, z, tendrá R tres componentes determinadas

$$X, \; Y, \; Z.$$

Si designamos por

$$\begin{array}{l} X_1, \; Y_1, \; Z_1 \\ X_2, \; Y_2, \; Z_2 \\ \ldots\ldots\ldots \end{array}$$

las componentes según los ejes de cada una de las fuerzas del sistema transportadas al origen, es claro que resultará

$$X = \Sigma X_1, \quad Y = \Sigma Y_1, \quad Z = \Sigma Z_1$$

en que cada Σ expresa la suma de los componentes del mismo nombre. Por ejemplo:

$$\Sigma X_1 = X_1 + X_2 + X_3 \ldots..$$

y así de las otras dos.

Decíamos que *el sistema* se componía de varios *puntos* y de varias *fuerzas;* pues lo que hemos dicho para el sistema de fuerzas que sobre ellos actúan, podemos decir para las cantidades de movimiento de los puntos.

Supongamos que todas estas cantidades de movimiento se transportan paralelamente al origen. Todas ellas tendrán una resultante, que designaremos por S y el extremo del vector que designa la resultante de dichas cantidades de movimiento transportadas, lo designaremos por σ. Y lo que antes decíamos para R y para ρ podemos repetir ahora para S y para σ.

En un instante dado, el que estamos considerando, S y σ tendrán una posición perfectamente determinada y única en el espacio, y S tendrá sus componentes; que éstas ya dependerán del sistema de ejes que se adopte.

Conservando los ejes de antes x, y, z, tendrá S tres componentes, que designaremos por α, β, γ.

Y cada una de éstas será igual a la suma de las componentes de las cantidades de movimiento de los diferentes puntos del cuerpo con relación al eje que se considere.

Por ejemplo, respecto al eje de las x, uno de los puntos m tendrá la cantidad de movimiento

$$m v_x,$$

representando por v su velocidad, y por v_x la componente paralela al eje de las x de v; y según la notación ordinaria

$$m \frac{\partial x}{\partial t}.$$

Lo mismo para otro punto cualquiera y respecto a los demás ejes. De modo que tendremos

$$\alpha = \Sigma\, m \frac{\partial x}{\partial t},\ \beta = \Sigma\, m \frac{\partial y}{\partial t},\ \gamma = \Sigma\, m \frac{\partial z}{\partial t}.$$

Estas Σ, como en el caso anterior, representarán sumas de componentes de cantidades del movimiento respecto a los diferentes puntos del sistema, y así, diferenciándolos por acentos, tendremos, por ejemplo:

$$\alpha = \Sigma\, m \frac{\partial z}{\partial t} = m \frac{\partial x}{\partial t} + m' \frac{\partial y'}{\partial t} + m'' \frac{\partial x''}{\partial t} \ldots\ldots$$

Hemos reunido, por decirlo de este modo:

1.° Todas las fuerzas en la resultante R con su punto característico ρ y todas las cantidades de movimiento transportadas también a O por su vector resultante S, con su punto característico σ.

R y ρ, S y σ, para cada instante tendrán una posición

única y determinada en el espacio, como ya hemos explicado.

Claro es que para otro instante y *con relación a los mismos ejes* los puntos ρ y σ tendrán posiciones distintas, como en general R y S habrán variado también de posición y magnitud.

Volvamos a escribir las seis fórmulas que hemos obtenido para las fuerzas del sistema y para las cantidades de movimiento, fórmulas que eran las siguientes.

Y ponemos un subíndice a x, y, z, m en las segundas para la uniformidad de las notaciones:

$$X = \Sigma X_1, \quad Y = \Sigma Y_1, \quad Z = \Sigma Z_1$$

$$\alpha = \Sigma m \frac{\partial x_1}{\partial t}, \quad \beta = \Sigma m \frac{\partial y_1}{\partial t}, \quad \gamma = m \frac{\partial z_1}{\partial t}$$

De estas seis fórmulas podemos deducir tres relaciones muy notables. Diferenciando la tres últimas con relación al tiempo resultará:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \Sigma m_1 \frac{\partial^2 x_1}{\partial t^2}, \quad \frac{\partial \beta}{\partial t} = \Sigma m_1 \frac{\partial^2 y_1}{\partial t^2}, \quad \frac{\partial r}{\partial t} = \Sigma m_1 \frac{\partial^1 z_1}{\partial t};$$

pero considerando las ecuaciones generales de la dinámica, para cada punto, se tiene:

$$m_1 \frac{\partial^2 x_1}{\partial t^2} = X_1, \quad m^1 \frac{\partial^2 y_1}{\partial t^2} = Y_1, \quad m_1 \frac{\partial^2 z_1}{\partial t^2} = Z_1$$

. . . . . .

Luego los segundos miembros de estas últimas fórmulas y de las primeras son iguales, e igualando los primeros se hallará:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = X, \quad \frac{\partial \beta}{\partial t} = Y, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial t} = Z.$$

Si consideramos el punto σ de la figura 50 extremidad del vector resultante de las cantidades de movimiento, es claro que este punto variará de un instante a otro por virtud del movimiento del sistema.

Y fíjense bien mis alumnos: σ no es un punto material del sistema de que se trata, es un punto representatívo de una propiedad dinámica de este sistema.

La figura 50 podemos considerarla como una especie de diagrama y σ es un punto de este diagrama.

En él se mueve a medida que el diagrama cambia por el movimiento del sistema, y para acomodarse a la representación de sus diferentes estados.

Así, pues, en un instante dado σ se moverá en el diagrama con una velocidad determinada U que representaremos por el vector σU y cuyas tres componentes serán precisamente:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t}, \quad \frac{\partial \beta}{\partial t}, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial t}$$

ya que α, β, γ son, como se ve en la figura, las coordenadas del punto σ, o si se quiere las componentes del vector de las cantidades de movimiento S.

Pero las últimas ecuaciones que hemos obtenido nos dicen que estas componentes U son iguales a X, Y, Z, es decir, a las componentes de R, luego U será igual y paralela a R, y tenemos este teorema notable y de suma elegancia.

En la figura diagrama y para cada instante, la velocidad del punto σ es igual y paralela a las resultantes de las fuerzas R.

***

Dicha propiedad abarca todos los puntos de cualquier sistema y hasta puede aplicarse a sistemas con enlaces teniendo en cuenta las fuerzas interiores.

Cuando sólo se trata de un punto material es un teorema elemental; expresa la igualdad entre una fuerza y la aceleración; allí no hay resultantes para diferentes puntos, porque no hay mas que uno.

Pero no podemos detenernos en estas consideraciones, propias de la Mecánica elemental. En la magistral obra de Appell pueden completarse estas ideas.

Pasemos al segundo teorema de los dos que antes anunciábamos.

***

Segundo teorema.—Este segundo teorema, que es el que nos interesa para nuestro objeto, es, si no idéntico, paralelo al primero, y todo lo que en él hemos dicho *para las fuerzas y para las cantidades de movimiento* podremos repetirlo ahora *para los momentos de las fuerzas y para los momentos de las cantidades de movimiento o sus ejes.*

Casi bastaría agregar a lo que entonces dijimos la palabra *momento,* que ya sabemos equivale a la palabra *par,* según la elegantísima teoría de Poinsot, y, por tanto, a una recta o vector: *el eje del par.*

Aun podría servirnos la misma figura 50 con sólo agregar a sus diferentes letras el subíndice *m* inicial de la palabra *momento* (o eje del momento).

Sin embargo, para mayor claridad emplearemos otra nueva figura con esta nueva anotación, que antes aclara que complica.

Consideremos un sistema de puntos m_1, m_2..... y un sistema de fuerzas F_1, F_2.....

Bajo la acción de estas fuerzas y de los enlaces o de sus fuerzas equivalentes, el sistema está en movimiento, y para un instante cualquiera de este movimiento vamos a trazar un diagrama análogo al de la figura 50, pero no relativo,

como antes dijimos, a fuerzas y a cantidades de movimiento, sino a *momentos de fuerzas y a momentos de cantidades de movimiento.*

Consideremos (fig. 51) una fuerza F, aplicada al punto A, y cuyas componentes paralelas a los ejes x, y, z representaremos por X, Y, Z.

Esta fuerza F tendrá un momento, con relación al pun-

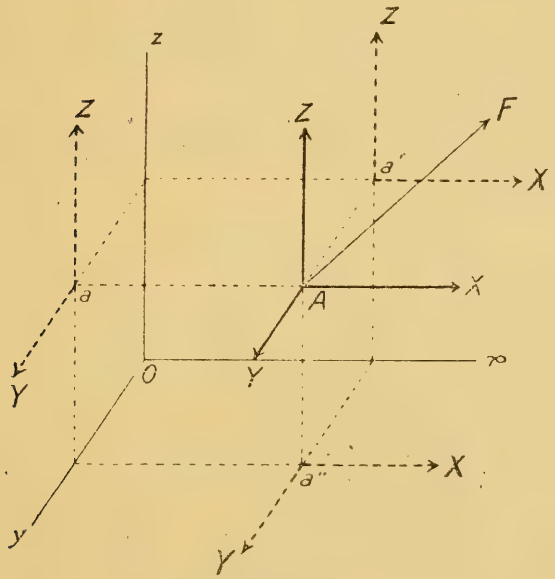


Figura 51

to O, que suponemos fijo, o constituirá un par según antes explicábamos.

Dicho par tendrá un eje que podremos proyectar sobre los ejes coordenados x, y, z, y estas tres proyecciones constituirán los ejes de los pares componentes, cuyos valores numéricos pueden obtenerse inmediatamente de la manera más sencilla.

Por ejemplo, para hallar el eje del par paralelo al eje de las x, proyectaremos sobre el plano de las y, z la fuerza F,

y calcularemos el momento de esta proyección en dicho plano con relación al punto O.

Pero proyectar la fuerza F sobre el plano y, z es lo mismo que proyectar sus componentes Y, Z y tomar los momentos de estas componentes; porque se sabe que el momento de una resultante es igual a la suma de los momentos de las componentes.

Mas la proyección de X es nula porque es perpendicular al plano de las y, z; luego no quedan mas que las dos proyecciones Y, Z sobre el plano de las y, z, que son las proyecciones de las Y, Z del espacio.

Ahora bien, el momento de las fuerzas Y, Z en el plano de las y, z es evidentemente

$$yZ - zY \qquad (1)$$

suponiendo las rotaciones positivas en el sentido de la flecha, es decir, en el de la rotación de las agujas de un reloj.

Esto es evidente, porque el brazo de palanca de Z es y, y el brazo de palanca de Y es z.

Tal será el valor del eje del par paralelo al eje de las x.

Del mismo modo, según se ve en la figura, proyectando el punto A en a' sobre el plano de las x, z, y las fuerzas X, Z, también sobre este plano, tendremos para el eje del par paralelo al eje de las y, o sea para el momento de las fuerzas respecto a este eje

$$zX - xZ. \qquad (2)$$

Y por último, el momento del par paralelo al eje de las z, será:

$$xY - yX. \qquad (3)$$

Lo que hemos dicho para los momentos (o pares, o ejes de estos pares) de las fuerzas, podremos decir para los mo-

mentos de las cantidades de movimiento de un punto cualquiera A (fig. 52).

Sea V la velocidad de una masa m colocada en A, y sea $A\ (m\ V)$ el vector de esta cantidad de movimiento.

Tendrá tres componentes AB, AC, AD, paralelas a los ejes, cuyos valores, es decir, los de las componentes, serán desde luego, siendo x, y, z las coordenadas del punto A,

$$m\frac{\partial x}{\partial t},\quad m\frac{\partial y}{\partial t},\quad m\frac{\partial z}{\partial t}.$$

Esta cantidad de movimiento $m\,V$ tendrá un *momento*, o

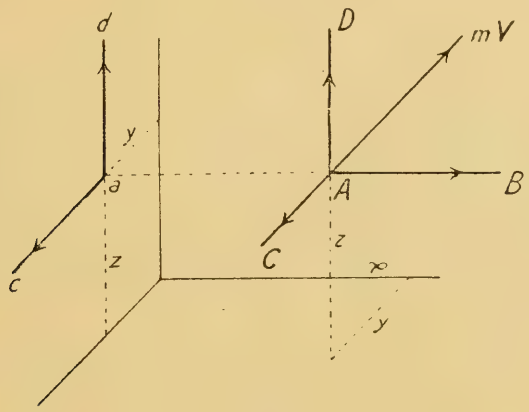


Figura 52

si se quiere formará un par, eligiendo el punto O como extremidad del brazo de palanca.

Dicho *momento* de la cantidad de movimiento $m\,V$, o el eje del par que representa, tendrá tres componentes paralelas a los ejes x, y, z, que podemos obtener exactamente lo mismo que en el caso de las fuerzas (fig. 51).

Por ejemplo, para obtener el eje paralelo al de las x del momento de la cantidad de movimiento $m\,V$, proyectaremos A en a sobre el plano de las yz, y las cantidades de mo-

vimiento AC y AD según ac, ad, y hallaremos el momento de estas cantidades de movimimiento con relación al punto O.

Tendremos, pues:

$$y\,m\frac{\partial z}{\partial t} - z\,m\frac{\partial y}{\partial t} = m\left(y\frac{\partial z}{\partial t} - z\frac{\partial y}{\partial t}\right). \qquad (1')$$

Y del mismo modo para los otros ejes

$$m\left(z\frac{\partial x}{\partial t} - x\frac{\partial z}{\partial t}\right) \qquad (2')$$

$$m\left(x\frac{\partial y}{\partial t} - y\frac{\partial x}{\partial t}\right). \qquad (3')$$

Si en vez de ser una sola fuerza F fuera un sistema de fuerzas y para todas ellas buscásemos los momentos, o los pares que representan, y sumásemos todos los ejes paralelos al mismo eje coordenado, llamando L, M, N (figura 53), a los tres ejes resultantes, sumando las fórmulas análogas a la (1), (2) y (3), lo cual expresaremos por la letra Σ, tendremos:

$$L = \Sigma\,(yZ - zY), \qquad M = \Sigma\,(zX - xZ),$$
$$N = \Sigma\,(xY - Xy). \qquad (4)$$

Y análogamente, si en vez de considerar un punto de masa m, consideramos una serie de puntos m, m'..... dotados de las velocidades V, V'..... y para todos hacemos lo que hemos hecho en la figura 50 para obtener las componentes del par resultante de las cantidades de movimiento, o si se quiere las componentes del momento resultante de dichas cantidades de movimiento, representando estas componentes por λ, μ, ν, no habrá mas que aplicar las fórmulas (1′), (2′), (3′) a todos los puntos y sumar.

Tendremos, pues:

$$\lambda = \Sigma\, m \left(y \frac{\partial z}{\partial t} - z \frac{\partial y}{\partial t} \right), \qquad \mu = \Sigma\, m \left(z \frac{\partial x}{\partial t} - x \frac{\partial z}{\partial t} \right),$$

$$\nu = \Sigma\, m \left(x \frac{\partial y}{\partial t} - y \frac{\partial x}{\partial t} \right). \qquad (4')$$

***

Dicho esto volvamos al sistema de puntos materiales sometidos a la acción de fuerzas y tracemos una figura análo-

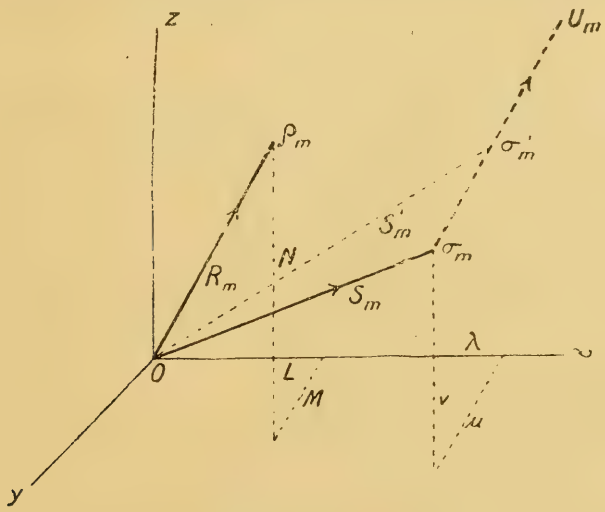


Figura 53

ga a la 50, sustituyendo a las fuerzas los ejes de los pares o de los momentos.

Sea la figura 53, en la que emplearemos las mismas letras con el subíndice *m*, para recordar que se trata, no de fuerzas, sino de momentos de fuerzas.

Sobre el sistema de puntos *m*, *m'*, *m''* hemos dicho que actúan un sistema de fuerzas *F*, *F'*.....

Hallemos los momentos de todas estas fuerzas con relación al origen O, que supondremos fijo, o los pares que estos momentos representan.

Obtengamos la resultante de todos estos ejes de momento y representemos esta resultante por el vector OR_m.

Su extremidad será un punto que designaremos por ρ_m.

Las tres componentes de este vector serán precisamente la L, M, N, de la fórmula (4).

El punto ρ_m para un instante dado será un punto fijo de este diagrama, y lo mismo diremos del eje resultante R_m.

Las componentes L, M, N claro es que dependerán en ese instante de la dirección de los ejes x, y, z.

De un instante a otro ρ_m variará si varían las magnitudes y las direcciones de las fuerzas.

Para este instante, que consideramos y que suponemos fijo, podemos hacer con las cantidades de movimiento mV, $m'V'$..... lo mismo que hemos hecho con las fuerzas F, F'..... es decir, determinar sus momentos o sus pares y hallar la resultante que designaremos por S_m.

La extremidad de este vector será el punto σ_m, y los componentes del eje de momentos o de pares de las cantidades de movimiento serán las magnitudes λ, μ, ν, de las fórmulas (4').

Volvamos a escribir para más claridad las fórmulas (4) y (4').

$$L = \Sigma\, m\,(yZ - zY), \qquad M = \Sigma\,(zX - xZ),$$
$$N = \Sigma\,(xY - Xy) \tag{4}$$

$$\lambda = \Sigma\, m\left(y\frac{\partial z}{\partial t} - z\frac{\partial y}{\partial t}\right), \qquad \mu = \Sigma\, m\left(z\frac{\partial x}{\partial t} - x\frac{\partial z}{\partial t}\right),$$
$$\nu = \Sigma\, m\left(x\frac{\partial y}{\partial t} - y\frac{\partial x}{\partial t}\right). \tag{4'}$$

Como ya hicimos para las ecuaciones de las fuerzas y de

las cantidades de movimiento, podemos hacer para estas dos últimas relativas a los momentos (o ejes o vectores de momento) de aquellas cantidades, deduciendo una relación sencillísima y de mucha importancia.

Diferenciemos con relación al tiempo t las tres últimas, empezando por la primera, y lo que de ésta digamos podríamos repetir de las otras dos

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \Sigma m \left(y \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \frac{\partial y}{\partial t} \frac{\partial z}{\partial t} - z \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - \frac{\partial z}{\partial t} \frac{\partial y}{\partial t} \right)$$

o bien

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \Sigma m \left(y \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} - z \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \right).$$

Pero, según las ecuaciones generales del movimiento de cada punto, tendremos en general:

$$m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = Z, \quad m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = Y,$$

y sustituyendo en la precedente

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \Sigma \left(yZ - zY \right),$$

de donde resulta que el segundo miembro de esta ecuación es idéntico al segundo miembro de la primera ecuación (4), y, por tanto, podemos establecer, repitiendo lo mismo para las otras dos ecuaciones (4) y (4′),

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = L, \quad \frac{\partial \mu}{\partial t} = M, \quad \frac{\partial \nu}{\partial t} = N.$$

Siendo λ, μ y ν (fig. 53) las coordenadas del punto característico σ_m, las tres ecuaciones anteriores demuestran que las componentes de la velocidad con que el punto σ_m se mue-

ve en el diagrama que representa la figura cuando el cuerpo gira alrededor del centro fijo O, son iguales a los componentes L, M, N; luego la velocidad absoluta U_m del punto σ_m será igual a la resultante R_m de los ejes de momento, o pares de todas las fuerzas, es decir, a R_m, que es lo que hemos representado en la figura.

Este teorema es de una gran elegancia y es un teorema de conjunto que equivale al teorema de la aceleración en el movimiento de un punto aislado.

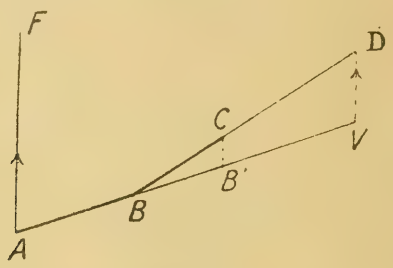


Figura 54

Así (fig. 54) si un punto A describe un elemento de trayectoria AB bajo la acción de una fuerza F y con la velocidad V, y el segundo elemento es BC, la recta BD será la resultante de BV, que era la velocidad primitiva, y de $VD = F$, que es la velocidad que comunica F al punto V obligándole a describir el elemento CB'.

Y VD, como hemos dicho, será igual a F.

Para simplificar hemos supuesto que la masa es igual a la unidad.

Pues asimismo en la figura 53, si hacemos:

$$\sigma_m \sigma'_m = R_m \partial t$$

el punto σ'_m determinará el eje del par de cantidades de movimiento $O\sigma'_m$ en el tiempo $t + \partial t$; y $\sigma_m \sigma'_m$ será en cierto modo en la figura 53 lo que VD era en la 54.

Hemos demostrado, pues, este teorema fundamental:

La velocidad absoluta del punto representativo σ_m *de los pares de las cantidades de movimiento es igual en dirección y magnitud al eje resultante de los momentos o pares de fuerzas exteriores en el instante que se considera.*

En suma, las figuras 50 y 53 son análogas.

La 50 se refiere a las *fuerzas* y a sus *cantidades de movimiento.*

La 53 se refiere asímismo a los momentos de las fuerzas y a los momentos de sus cantidades de movimiento, o si se quiere a sus ejes.

Abreviadamente, la prlmera, a fuerzas; la segunda a momentos.

*
* *

Partiendo de este teorema podemos establecer las tres ecuaciones fundamentales de giro de un cuerpo sólido alrededor de un punto fijo, de igual suerte que establecimos las ecuaciones de un punto móvil en el espacio.

Sean Gx, Gy, Gz, (fig. 55) tres ejes rectangulares.

Suponemos ya que el origen G es el centro de gravedad y que este centro de gravedad está fijo.

Como en este caso no hay inconveniente ninguno, admitimos que la figura del diagrama coincide con la figura que ha de representar al cuerpo en movimiento; pero cuidaremos de no confundir los puntos del cuerpo con los puntos representativos del diagrama.

Consideraremos un instante determinado t y para ese instante los ejes x, y, z estarán fijos.

Establecemos, además, que los tres ejes x, y, z son los ejes principales de inercia del cuerpo.

σ_m y ρ_m tienen la misma significación que en las figuras precedentes.

Determinemos la velocidad absoluta, o mejor dicho, las componentes de la velocidad absoluta y simbólica del pun-

to σ_m para igualarlas a las componentes L, M, N del eje resultante de las fuerzas $G\rho_m$.

Pero σ_m cambia por dos conceptos.

1.° Porque cambia la longitud del eje del par S_m, y, por tanto, varían las tres coordenadas λ, μ, ν.

2.° Porque S_m y σ_m giran alrededor de los tres ejes x, y, z.

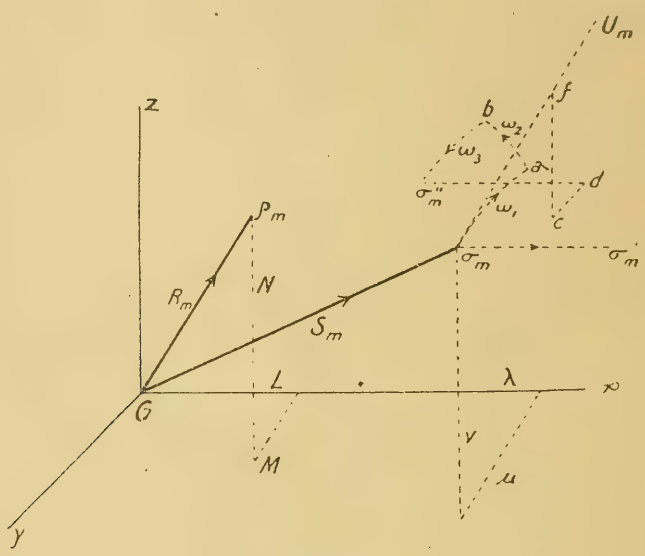


Figura 55

Debemos calcular la variación total de σ_m.

Para ellos hay que determinar la posición de σ_m en el instante $t + \partial t$, proyectar esta posición sobre el eje de las x, y la distancia $\sigma_m \sigma'_m$ dividida por ∂t será la componente de la velocidad del punto σ_m paralelamente al eje de las x por virtud de esta variación de la coordenada λ.

Tendremos, por tanto, que una parte de la componente paralela al eje de las x, de la velocidad de σ_m será evidentemente:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t}$$

2.° Pero $\sigma_m \sigma'_m$ no representa todo el movimiento absoluto del punto σ_m, sino el que resulta de la variación de la coordenada λ.

El punto σ_m tiene otros tres movimientos de giro alrededor de los ejes x, y, z, en el intervalo de tiempo ∂t.

Un giro, ω_1, alrededor del eje de las x; otro, ω_2, alrededor del eje de las y; otro, ω_3, alrededor del eje de las z. Y estos tres giros hemos visto en conferencias anteriores, por ejemplo, conferencia IX del curso de 1913 a 1914, que equivalen a una traslación paralela al eje de las x, que representábamos (cambiando de notaciones) por

$$\omega_2 \nu - \omega_3 \mu.$$

Lo que allí llamábamos ξ, η, ζ aquí lo llamamos ω_1, ω_2, ω_3 y las coordenadas del punto que allí eran x, y, z, aquí son λ, μ, ν.

De suerte que el punto representativo σ_m en el intervalo ∂t recorre paralelamente al eje de las x: 1.°, una longitud infinitamente pequeña

$$\partial \lambda.$$

con la velocidad

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t}:$$

y 2.°, además, como el punto que se considera está sujeto a las rotaciones ω_1, ω_2, ω_3, y estas tres rotaciones, considerando fijos los ejes en el intervalo ∂t, transportarían el punto σ_m a una posición tal, σ''_m, que la proyección de $\sigma_m \sigma''_m$ sobre el eje fijo x tendría por valor:

$$\omega_2 \nu - \omega_3 \mu.$$

Con lo cual es claro que la proyección total de la velocidad absoluta sobre dicho eje x, sería:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} + \omega_2 \nu - \omega_3 \mu.$$

Pero las componentes de la velocidad absoluta del punto σ_m son iguales a las componentes del eje resultante de las fuerzas exteriores, luego en último análisis tendremos:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} + \omega_2 \nu - \omega_3 \mu = L.$$

Repitiendo este razonamiento respecto a las componentes de las ordenadas λ, μ, ν sobre los otros dos ejes y, z, hallaremos estas dos ecuaciones:

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \omega_3 \lambda - \omega_1 \nu = M$$

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} + \omega_1 \mu - \omega_2 \lambda = N.$$

Tenemos las tres ecuaciones que buscábamos; pero es preciso expresar λ, μ, ν, en función de ω_1 ω_2, ω_3.

Empecemos por λ, que es la componente paralela al eje de las x del eje del par o del eje del momento de las cantidades de movimiento de los diferentes puntos del cuerpo.

Consideremos el punto A (fig. 52) cuyas coordenadas con relación a los ejes x, y, z, que son los ejes de los momentos principales de inercia del cuerpo en el instante t que se considera, están representadas también por x, y, z.

El punto A está sujeto a las tres rotaciones ω_1, ω_2, ω_3 que dan las tres componentes AB, AC, AD.

Estas componentes tienen por valores, estando el cuerpo sometido a las tres rotaciones ω_1, ω_2, ω_3, los siguientes:

$$AB = (\omega_2 z - \omega_3 y)\, m$$
$$AC = (\omega_3 x - \omega_1 z)\, m$$
$$AD = (\omega_1 y - \omega_2 x)\, m$$

Y advirtamos que consideramos esta figura como una figura nueva, prescindiendo de todo lo que se dijo la primera vez que nos referimos a ella.

Porque la figura que hubiéramos de trazar ahora sería idéntica a la figura 52.

Para hallar el momento de las fuerzas AB, AC, AD, respectivas al eje de las x, según hemos visto, basta proyectarlas en el plano de las y, z. La proyección ad será igual a AD; la ac, será igual a AC, y la proyección de AB, será el punto A, es decir, nula.

Tenemos, pues, que hallar los momentos de ad y ac con relación a O.

Y resultará:

$$ad \cdot y - ac \cdot z.$$

Y sustituyendo en vez de ad y ac sus valores

$$ad = AD = (\omega_1 y - \omega_2 x)\, m$$
$$ac = AC = (\omega_3 x - \omega_1 z)\, m$$

tendremos

$$m\left[\omega_1 y - \omega x_2)\, y - (\omega_3 x - \omega_1 z)\, z\right].$$

$$= m\left[\omega_1 y^2 - \omega_2 xy - \omega_3 xz + \omega_1 z^2\right] = \left[\omega_1 (y^2 + z^2) - \omega_2 xy - \omega_3 xz\right] m$$

y por fin

$$\omega_1 m\,(y^2 + z^2) - \omega_2 mxy - \omega_3 mxz.$$

Este será, pues, el momento de la cantidad de movimiento del punto A con relación al eje de las x.

Repitiendo lo mismo para todos los puntos del cuerpo y sumando, tendremos la componente del momento total de las cantidades de movimiento paralelamente al eje de las x, es decir, el valor de λ en la figura 53, y resultará, expresando las sumas por Σ

$$\lambda = \omega_1 \Sigma m (y^2 + z^2) - \omega_2 \Sigma mxy - \omega_3 \Sigma xz.$$

Ahora bien, la primera Σ no es otra cosa que el momento de inercia del cuerpo con relación al eje de las x, que representando por K_1 el radio de giro y por M la masa total, será:

$$M K_1^2$$

que también hemos representado abreviadamente por A.

La segunda Σ que es Σmxy es nula, puesto que los ejes son ejes principales de inercia respecto al origen que es el centro de gravedad, según hemos dicho.

De suerte que

$$\Sigma mxy = 0.$$

Por una razón análoga la tercera Σ es también nula, así,

$$\Sigma xz = 0.$$

Y el valor de λ toma esta forma sencilla:

$$\lambda = \omega_1 M K_1^2,$$

o bien

$$\lambda = \omega_1 A.$$

Es inútil advertir que en este último cálculo, para abre-

viar la escritura y suponiendo el sistema discontinuo aunque rígido, hemos supuesto que la masa del punto A de la figura 52 era m.

Si el sistema fuera continuo, en vez de m hubiéramos debido escribir ∂m, y las Σ se hubieran convertido en integrales.

De una manera análoga hubiéramos obtenido para μ y ν las expresiones siguientes:

$$\mu = \omega_2 B, \qquad \nu = \omega_3 C,$$

representando B y C los momentos de inercia del cuerpo con relación a los ejes de las y y de las z.

Sustituyendo, por último, estos tres valores

$$\lambda = A\omega_1, \qquad \mu = B\omega_2, \qquad \nu z C\omega_3$$

en las ecuaciones.

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} + \omega_2 \nu - \omega_3 \mu = L$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \omega_3 \lambda - \omega_1 \nu = M$$

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} + \omega_1 \mu - \omega_2 \lambda = N$$

que hemos obtenido antes como ecuaciones fundamentales del problema, resultará:

$$A \frac{\partial \omega_1}{\partial t} + \omega_2 C\omega_3 - \omega_3 B\omega_2 = L$$

$$B \frac{\partial \omega_2}{\partial t} + \omega_3 A\omega_1 - \omega_1 C\omega_3 = M$$

$$C \frac{\partial \omega_3}{\partial t} + \omega_1 B\omega_2 - \omega_2 A\omega_1 = N$$

o bien

$$A\frac{\partial\omega_1}{\partial t}+\omega_2\omega_3(C-B)=L$$

$$B\frac{\partial\omega_2}{\partial t}+\omega_1\omega_3(A-C)=M \qquad \text{(A)}$$

$$C\frac{\partial\omega_3}{\partial t}+\omega_2\omega_3(B-A)=N.$$

Así en la figura 55, el polígono infinitamente pequeño

$$\sigma_m ab\sigma''_m dcf$$

formada por los tres giros

$$\sigma_m a=\omega_1\partial t, \qquad ab=\omega_2\partial t, \qquad b\sigma''_m=\omega_3\partial t$$

y las tres traslaciones

$$\sigma''_m d=\partial\lambda,\ dc=\partial\mu,\ cf=\partial\nu$$

viene a terminar en f sobre $\sigma_m U_m$.

Estas ecuaciones pueden verlas mis alumnos en todos los tratados de mecánica, aunque generalmemte en vez de las letras ω_1, ω_2, ω_3, se emplean las letras p, q, r.

A, B, C, son constantes determinadas por la naturaleza, forma y masa del cuerpo que se considera, porque son los momentos de inercia con relación a los ejes principales que pasan por el centro de gravedad.

Deberán considerarse, pues, como constantes para la integración de dichas ecuaciones diferenciales.

Respecto al primer miembro no tenemos más que decir, sino que tal como están escritas las ecuaciones, las variables de la integración son ω_1, ω_2, ω_3.

Si los segundos miembros L, M, N, es decir, las componentes del eje de momentos de las fuerzas exteriores, o si se

quiere del eje del par, estuvieran escritos en función de ω_1, ω_2, ω_3, no habría mas que integrar las tres ecuaciones.

Pero como esto regularmente no sucede, como por regla general L, M, N serán función de las coordenadas φ, θ, ψ, o por lo menos en cada caso particular podremos llegar a este resultado, las tres ecuaciones precedentes no estarán preparadas en forma ordinaria para la integración.

Mas esto puede conseguirse con facilidad suma, porque hemos visto que ω_1, ω_2, ω_3 se expresan inmediatamente en función de ψ, θ, φ por medio de estas tres ecuaciones:

$$\omega_1 = \psi' \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi + \theta' \cos \varphi$$
$$\omega_2 = \psi' \operatorname{sen} \theta \cos \varphi - \theta' \operatorname{sen} \varphi$$
$$\omega_3 = \psi' \cos \theta + \varphi'$$

en las que sabemos que se tiene

$$\psi' = \frac{\partial \psi}{\partial t}; \quad \theta' = \frac{\partial \theta}{\partial t}; \quad \psi' = \frac{\partial \varphi}{\partial t}$$

de modo que también pueden escribirse de esta manera:

$$\omega_1 = \frac{\partial \psi}{\partial t} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi + \frac{\partial \theta}{\partial t} \cos \varphi$$
$$\omega_2 = \frac{\partial \psi}{\partial t} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi - \frac{\partial \theta}{\partial t} \operatorname{sen} \varphi \qquad \text{(B)}$$
$$\omega_3 = \frac{\partial \psi}{\partial t} \cos \theta + \frac{\partial \varphi}{\partial t}.$$

Sustituyendo estos valores de ω_1, ω_2, ω_3 del grupo (B) en el grupo (A), tendremos tres ecuaciones diferenciales de segundo orden, en que las funciones serán ψ, θ, φ, con una sola variable independiente t.

Integradas nos darán en cada caso

$$\psi = \alpha(t), \quad \theta = \beta(t), \quad \varphi = \gamma(t),$$

representando α, β, λ formas analíticas perfectamente conocidas; y así para cada instante t conoceremos ψ, θ y φ, y, por tanto, la dirección de los ejes principales de inercia del cuerpo y la posición de éste.

Por tanto, la posición de cada uno de sus puntos para ese instante.

El grupo (B) nos dará la velocidad de rotación de cada punto del cuerpo, puesto que conoceremos las tres componentes ω_1, ω_2, ω_3 de esta rotación.

Nos dará todavía la velocidad de cada punto paralelamente a los ejes, ya fijos ya variables.

Y como hemos determinado la fuerza viva en función de ω_1, ω_2, ω_3, claro es que podremos conocer el valor numérico de esta fuerza viva en cualquier instante.

Y, en suma, habremos resuelto de una manera completa el problema del movimiento del sólido en cuestión alrededor de su centro de gravedad.

Con esto podremos dar por terminada, al fin, esta larguísima digresión sobre problemas de mecánica racional que incidentalmente hemos recordado a nuestros alumnos por si los olvidaron o los ignoraban.

Digresión ha sido y no otra cosa.

II.—Conferencias sobre Física matemática. Teoría cinemática de los gases (primera parte.)

Por José Echegaray.

Conferencia décimaoctava.

Señores:

En la conferencia anterior indicamos la solución general por el método de Euler de este problema:

Rotación de un cuerpo sólido alrededor de un punto fijo, que suponíamos que era el centro de gravedad.

Los alumnos que quieran estudiarlo más a fondo pueden consultar, como ya hemos dicho otras veces, la mecánica racional de Appell (segunda edición), donde hallarán además una interesante bibliografía relativa a este problema.

Además el estudio completo de varios casos particulares y la teoría, tan elegante como sugestiva, de Poinsot.

Resuelto este problema, queda también resuelto el problema general del movimiento de un cuerpo sólido, puesto que este último se reduce á estudiar el movimiento del centro de gravedad como punto aislado, y alrededor de éste como punto fijo el movimiento de rotación de todo el cuerpo.

Es decir, que el problema general se descompone en estos dos problemas parciales.

La digresión ha sido muy larga y parece habernos alejado más de lo justo del problema primitivo, que estudiábamos y es el propio de este curso: Movimiento de las partículas de un gas en el que estas partículas son pequeñísi-

mos cuerpos sólidos de forma arbitraria, pero todos iguales entre sí en cada sistema aeriforme, y si hay varios sistemas de gases de la misma forma, para cada sistema, mas pudiendo ser formas distintas para los distintos sistemas.

Este era nuestro problema, en rigor, y nos hemos entretenido largamente en estudiar, mejor dicho, en recordar en sus líneas generales el problema de mecánica racional a que antes hemos hecho referencia.

Pero la digresión, a mi juicio, no ha sido inútil y aun ha sido provechosa.

Porque alguna de las fórmulas que hemos obtenido hemos de aplicarlas forzosamente al tratar del movimiento de un gas compuesto de partículas sólidas.

Por ejemplo: las tres fórmulas (B) de la conferencia anterior, que nos dan ω_1, ω_2, ω_3, en función de ψ, θ, φ, es decir, de las variables que determinan la orientación de cada átomo en cada instante.

Aplicaremos también la ecuación de la fuerza viva en función de las tres componentes u, v, w, del movimiento de traslación del centro de gravedad de cada partícula sólida y de las tres rotaciones ω_1, ω_2, ω_3 de cada partícula o átomo sólido alrededor de los tres ejes principales de inercia x, y, z, que pasan por su centro de gravedad.

Por último tendremos que emplear en nuestros cálculos no sólo las tres coordenadas x, y, z del centro de gravedad, sino las tres variables ψ, θ, φ, que determinan la orientación de cada partícula en cada instante.

El insigne autor inglés Watson, cuya obra hemos tomado por guía en una buena parte de estas conferencias, si no en la forma de la explicación al menos en lo esencial de la misma, tiene en cuenta todo esto que decimos; pero lo da de antemano por supuesto y sabido.

Hace bien; esto es lo natural.

Debe suponerse que al llegar a estas alturas todo alumno conoce y domina la mecánica racional; pero no todo lo que

se supone resulta cierto, por natural y lógico que sea, y la experiencia me ha enseñado, que estos recuerdos, estas digresiones son casi siempre provechosas para la enseñanza.

Emplear una fórmula porque el profesor la da como demostrada o porque se demostró en otro tiempo, quiero decir en otro curso de la carrera, no es lo mismo que recordar su demostración, siquiera en sus líneas generales.

La inteligencia penetra con más confianza en este último caso, con más posesión de sí misma, en el nuevo problema al cual ha de hacer aplicación de tales fórmulas.

Es atar un hilo que de otro modo queda roto, y hay mucha diferencia entre utilizar pedazos sueltos del hilo o conservar para él la continuidad de pensamiento.

Así trato de justificar una vez más las digresiones a que de ordinario me veo obligado a acudir.

*
* *

Pero no es ésto solo. Al dar cierta amplitud a la solución del problema relativo al movimiento de un cuerpo sólido cualquiera, he querido poner en relieve de una manera material, y casi me atrevería a decir plástica, la diferencia profunda que existe entre los métodos clásicos de la mecánica racional y los de la teoría cinemática de los gases.

O dicho más en general, de la mecánica estadística.

Más se comprende esta diferencia poniendo unos métodos frente a otros, con el suficiente desarrollo para aquéllos y éstos, que haciendo referencia puramente verbal, y casi diría de memoria, a los procedimientos de la vieja mecánica.

Sí, ya los hemos visto en las conferencias precedentes.

El problema del movimiento de un cuerpo sólido está resuelto, completamente resuelto; y si sabemos seguir en su

movimiento a cualquier cuerpo sólido, resuelto estará también cuando en vez de un cuerpecillo tengamos dos, ciento, mil, unos cuantos millones, como sucede en el problema de los gases que ahora estamos examinando.

Y en teoría, me atrevo a agregar en teoría abstracta o idealista, nada hay que oponer a esta solución única, repetida tantas veces como cuerpecillos existan en el gas.

Pero ¿quién puede tener la pretensión, si conserva un átomo de buen sentido, de aplicar la solución rigorosa que en otras conferencias hemos dado a los millones y millones de partículas sólidas que se agitan en un gas?

Aquí la ciencia clásica parece vencida y humillada por la muchedumbre.

Y sin embargo, el genio de físicos y de matemáticos ilustres ha vencido, en lo posible, estas dificultades, al parecer insuperables.

No seguiremos a cada átomo simple en su movimiento, que esto es imposible; pero los agruparemos, digámoslo de este modo, por clases y buscaremos la fórmula que nos dé el número de los que en un momento dado tienen las componentes de su velocidad comprendidas entre ciertos límites, y las componentes de sus rotaciones están también entre ciertos límites comprendidas.

No nos fijamos en el individuo: son tantos, que sería imposible atender á cada uno de ellos; pero en cierto modo los agrupamos, como hemos dicho, en clases, y sobre todo, y éste es problema fundamental, determinamos el número que ha de tener cada clase para que el gas conserve un estado permanente y siempre el mismo.

Tales son los problemas de la Mecánica estadística, y en esto se diferencian de los problemas de la Mecánica Racional.

Si se me permite una comparación, que no es tan caprichosa como pudiera imaginarse, diré que la Mecánica clásica es, en cierto modo, la Mecánica individualista; ¡qué clara, qué exacta, qué precisa, qué luminosa!

En cambio la Mecánica estadística es una mecánica socialista: más que al individuo atiende a masas de individuos. Es más obscura, más turbia, más caótica; pero aun así es grandiosa, es de nuevas y atrevidísimas aplicaciones y es un soberano esfuerzo de la inteligencia humana, que si no domina lo infinito, domina problemas en que entran números enormes, imágenes sensibles del infinito de la Metafísica.

Hemos visto cómo se resuelve el problema del movimiento de un cuerpo sólido. Veamos ahora cómo se resuelven problemas análogos para las partículas sólidas de un gas: que así vamos generalizando la teoría cinemática de los gases.

Partimos de esferillas homogéneas y elásticas· llegamos, en este problema, a partículas o átomos sólidos de cualquier forma continua, aunque siempre dotados de elasticidad perfecta.

***

Salimos de una digresión; pero todavía no vamos a reanudar el problema estadístico, pues, contra nuestra voluntad, en otra digresión entramos de nuevo.

Se reduce ésta a recordar en forma muy sucinta algo de lo que en el curso de 1912 a 1913 explicamos sobre las fórmulas generales de Lagrange, relativas al movimiento de un sistema cualquiera sujeto a enlaces y sobre las ecuaciones canónicas de Hamilton.

Dijimos (páginas 121 y siguientes) que las ecuaciones del movimiento de un sistema cualquiera sujeto a enlaces entrase o no el tiempo en ellos, pero pudiéndose expresar canalítiamente, eran las siguientes:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial q'_i}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} = \frac{\partial U}{\partial q_i} \qquad (i = 1, 2 \ldots k).$$

Como los puntos del sistema no están completamente libres, pues decimos que entre ellos existen ciertos enlaces, es claro que las coordenadas de los diferentes puntos x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2;... ya no serán independientes entre sí.

El número de coordenadas que antes eran verdaderamente independientes será, cuando hay enlaces, inferior a $3N$, siendo N el número de puntos.

Representaremos, pues, por

$$q_1, q_2 \dots q_k$$

el número de coordenadas que sean independientes, que podrán ser algunas de las x, y, z, o podrán ser otras distintas. En todo caso, las x, y, z estarán expresadas en función de q_1, $q_2 \dots q_k$; de suerte que resuelto el problema y conociendo las q en función del tiempo, en función del tiempo conoceremos también las x, y, z.

Las ecuaciones, pues, que abreviadamente acabamos de escribir son en número k y del tipo que hemos escrito; se deducen todas ellas poniendo en vez de i los números 1, 2, 3 ... k.

Son, por tanto, k ecuaciones diferenciales con k funciones desconocidas q_1 $q_2 \dots q_k$ y una variable independiente, que es el tiempo.

Hay, pues, una ecuación por cada función; es decir, por cada coordenada desconocida q.

Esta ecuación, o mejor dicho todas estas ecuaciones, pueden escribirse desde luego porque representan operaciones de diferenciación que pueden efectuarse inmediatamente sobre dos funciones T y U, cuya forma se determina en cada problema desde luego, es decir, antes de resolverlo: al plantearlo.

Recordemos lo que representan T y U.

T representa la semi-fuerza viva del sistema en cualquier

instante, y explicábamos minuciosamente cómo se obtenía en cada caso.

De suerte que podremos representar T de este modo (página 111 del curso citado):

$$T = \frac{1}{2} \Sigma_1^N m_n (x'^2_n + y'^2_n + z'^2_n).$$

N representa el número de puntos.

La Σ se extiende a todos ellos.

Para cada uno, que en general designaremos por el subíndice n, la masa será m_n, y x'_n, y'_n, z'_n serán las componentes de la velocidad de dicho punto; es decir,

$$x'_n = \frac{\partial x_n}{\partial t}, \qquad y'_n = \frac{\partial y_n}{\partial t}, \qquad z'_n = \frac{\partial z_n}{\partial t}.$$

En la Σ la n variará desde 1 a N.

Cuando en el sistema haya enlaces, hemos dicho que el número de funciones independientes será menor, y hemos designado las nuevas coordenadas, o como se dice generalmente, coordenadas generalizadas, por

$$q_1, q_2, \ldots q_k.$$

Las derivadas x', y', z', se expresan inmediatamente en función de las q y q', si el sistema es *holonomo,* es decir, si las x, y, z están expresadas en función de las q sin ambigüedad (pág. 112).

En suma, en cada problema particular podrá obtenerse inmediatamente la forma de la función T en valores de las q y q'.

Tendremos, pues,

$$T = T(q_1, q_2 \ldots q_i \ldots q_k, q'_1, q'_2 \ldots q'_i \ldots q'_k).$$

Suponemos explícitamente, y así lo hacemos constar, que

en las ecuaciones de los enlaces no entra el tiempo; y esto, en el caso a que vamos a aplicar la fórmula de Lagrange, es evidente, porque se trata de un cuerpo sólido y la distancia de cada dos de sus puntos es invariable; por tanto, independiente del tiempo: por eso no hemos especificado el valor de t en la función T que acabamos de escribir.

Conocida la forma de T, es claro que las expresiones

$$\frac{\partial T}{\partial q'_i} \quad \text{y} \quad \frac{\partial T}{\partial q_i}$$

que entran en las fórmulas de Lagrange se obtendrán inmediatamente tomando las derivadas de la función T, que hemos obtenido, con relación a q'_i, y q_i, como si estas dos cantidades fueran variables independientes: por eso las derivadas están escritas con ∂ y no con d.

Advertiremos, para evitar confusiones, que los subíndices i y n significan en el fondo lo mismo según los casos

Por último, el término $\frac{\partial U}{\partial q_i}$ supone que las fuerzas son tales, que para ellas existe una función de fuerzas U, de la cual pueden deducirse los segundos miembros.

Esto ya lo explicamos minuciosamente (pág. 119).

En suma, no consideramos las ecuaciones de Lagrange en general, sino para el caso particular en que quedan satisfechas estas dos condiciones:

1.ª Que el tiempo t no entra en los enlaces.

2.ª Que las fuerzas exteriores tienen una potencial, y que para las fuerzas generalizadas, como podemos llamar a los segundos miembros de las ecuaciones de Lagrange, estas fuerzas generalizadas tienen una función de fuerzas respecto a las nuevas coordenadas, ó coordenadas generalizadas, $q_1, q_2 \ldots q_k$.

De las ecuaciones de Lagrange pasamos (páginas 165 y siguientes) a las ecuaciones de Hamilton.

A este fin efectuábamos un cambio de coordenadas, o mejor dicho duplicábamos el número de funciones, con lo cual las ecuaciones diferenciales, en vez de ser de segundo orden, pasaban a ser de primero.

Las nuevas funciones, que algunos autores llaman *momentos*, estaban definidas de este modo.

En las ecuaciones de Lagrange, que son k ecuaciones del tipo

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial q'_i}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} = \frac{\partial U}{\partial q_i} \qquad (i = 1, 2 \ldots k),$$

hacíamos

$$\frac{\partial T}{\partial q'_i} = p_i,$$

que es lo mismo, dando a i sus k valores, que establecer estas k funciones nuevas

$$\frac{\partial T}{\partial q'_1} = p_1, \frac{\partial T}{\partial q'_2} = p_2 \ldots \frac{\partial T}{\partial q'_i} = p_i \ldots \frac{\partial T}{\partial q'_k} = p_k,$$

y tendremos (pág. 174) los k grupos siguientes:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dpi}{dt} &= -\frac{\partial k}{\partial qi} + Qi \\ \frac{dqi}{dt} &= \frac{\partial k}{\partial pi} \end{aligned}\right. \qquad (i = 1, 2 \ldots k).$$

Estas ecuaciones son en número $2k$. Como los segundos miembros son funciones conocidas en cada caso, resulta que son ecuaciones diferenciales de primer orden puestas bajo la forma normal

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = f_i \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} = g_i \qquad (i = 1, 2 \ldots k).$$

Son, pues, $2k$ ecuaciones diferenciales de primer orden con $2k$ funciones desconocidas

$$q_1, q_2 \dots q_k$$

$$p_1, p_2 \dots p_k,$$

que constituyen las k coordenadas generalizadas q, y las nuevas funciones o momentos p.

La nueva forma de las ecuaciones fundamentales tiene una especialidad que las simplifica, a saber: que los segundos miembros se expresan en valores de una función única H, que siempre se puede obtener *a priori*, como explicábamos (pág. 165).

Todavía estas dos últimas ecuaciones diferenciales, si recordamos que el tiempo no entra en los enlaces y que existe una función para las fuerzas generalizas, toman la forma siguiente, que es la de las ecuaciones canónicas de Hamilton (página 179):

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \\ \frac{\partial q_i}{\partial t} &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \end{aligned}\right. \quad (i = 1, 2 \dots k).$$

En dichas ecuaciones, H tiene la forma siguiente:

$$H = T - U \qquad \text{(H)}.$$

De estas ecuaciones son de las que vamos a partir ahora para recordar el teorema de Liouville, que explicamos al final del curso dicho de 1912 a 1913 (véanse páginas 491 y siguientes).

Integradas las $2k$ ecuaciones precedentes, tendremos, como decíamos en la conferencia citada, los valores de p y q

en función del tiempo, y de $2k$ constantes que pueden ser por ejemplo los valores

$$Q_1, Q_2 \dots Q_k; \qquad P_1, P_2 \dots P_k$$

que toman $q_1, q_2 \dots q_k$; $p_1, p_2 \dots p_k$ en el instante inicial o en un instante cualquiera.

Y el teorema de Leouville puede expresarse de este modo:

La integral múltiple de orden $2k$

$$\int \partial q_1 \, \partial q_2 \dots \partial q_k \, \partial p_1 \, \partial p_2 \dots \partial p_k$$

es constante, es decir, independiente del tiempo.

El mismo valor tiene esta integral para un instante cualquiera t que para el instante inicial t_0.

Su valor, volvemos a repetirlo, es el mismo que el de

$$\int \partial Q_1 . \partial Q_2 \dots \partial Q_k . \partial P_1 . \partial P_2 \dots \partial P_k .$$

No vamos a repetir la demostración; pero vamos a insistir en las condiciones y en la naturaleza, por decirlo de este modo, del problema.

Y antes de pasar adelante valgan dos observaciones.

Es la primera, que para abreviar la escritura escribimos una sola integral $\int$; en rigor debiéramos escribir $2k$ integrales en esta forma:

$$\int \dots \int \int \partial q_1 \dots \partial q_k \quad \partial p_1 \dots \partial p_k .$$

Tampoco expresamos los límites, que son los que corresponden a este producto de diferenciales, como especificábamos minuciosamente en la conferencia citada.

Por ejemplo: en el espacio simbólico (o extensión) de $2k$ dimensiones, prolongaríamos la coordenada p_k hasta que cortase por ambos extremos al espacio de $2k-1$, dimensión que lo limita.

Expresaríamos estos dos límites de p_k en función de las demás coordenadas (coordenadas y momentos, que todas ellas son coordenadas en el espacio de $2k$ dimensiones para nosotros).

Hallaríamos otra segunda integral con relación a p_{k-1}, y así seguiríamos hasta efectuar $2k$ integraciones.

La segunda aclaración se refiere a las *condiciones* del teorema, que son éstas: que las p y las q estén expresadas por las integrales de las ecuaciones canónicas de Hamilton.

Las condiciones en rigor aún son más generales, según vimos en el curso ya citado; pero de esta generalización del problema prescindiremos en este caso.

A las ecuaciones de Hamilton nos referimos, y para ellas demostramos el teorema de Liouville.

Antes de continuar nuestra tarea, permítaseme insistir sobre el teorema en sí mismo, prescindiendo de la demostración, y para ello presentemos un ejemplo.

*
* *

Supongamos (fig. 56) dos variables a, b medidas en dos ejes coordenados Oa, Ob.

Imaginemos asimismo un rectángulo cuyos vértices sean 1, 2, 3, 4, y sus lados $a = OA$, $b = OB$.

Calculemos la integral

$$\int\int_R \partial a \, \partial b$$

en los límites del rectángulo R.

Esto equivale a sumar el rectángulo $\partial a.\ \partial b$ en un filete cualquiera $A'\ B'$ paralelo al eje de las A entre cero y A, lo cual dará $A\partial b$, y la integral se convertirá en

$$\int A\partial b;$$

luego sumaremos todos estos filetes desde cero a B, con lo cual hallaremos

$$\int\int_R \partial a\, \partial b = AB \qquad (1).$$

Todo esto es elemental, y sin embargo este ejemplo da

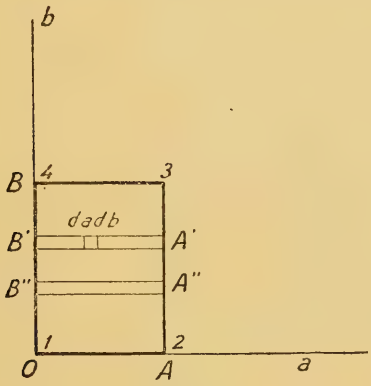


Figura 56

sentido para los principiantes á la integral

$$\int \partial Q_1, \partial Q_2 \ldots \partial Q_k\, \partial P_1, \partial P_2 \ldots \partial P_k,$$

que de otro modo aparece envuelta en ciertas vaguedades.

Lo cual, sin embargo, no puede ser ni más sencillo ni más trivial.

Supongamos, en efecto, que en un problema cualquiera de dinámica en que las funciones desconocidas, o si se

quiere las coordenadas generalizadas del problema, se expresan del siguiente modo (después de integrar las ecuaciones diferenciales y suponiendo que q, p son dichas coordenadas) y valga este ejemplo:

$$q = t + a + b,$$
$$p = t + 2a + b;$$

q y p, lo repetimos, son las funciones que determinan el movimiento del sistema, y vienen expresadas en función del tiempo t y de dos constantes arbitrarias a, b.

En la figura 57 hemos trazado los ejes op, oq, y vamos a expresar estos valores de p y q para un instante cualquiera.

Si hacemos variar a a, b, que son las *constantes arbitrarias* de la integración en el rectángulo R de la figura 56, a cada sistema de las constantes arbitrarias a, b corresponderá un sistema de integrales respecto a q, p.

Y en estas funciones, q y p pueden variar con relación al tiempo en la trayectoría del punto móvil; pero no son éstas las diferenciales que nos interesan.

Nosotros suponemos un instante cualquiera t; para ese instante todas las trayectorias, o mejor dicho todos los valores de p y q, nos darán un sistema de diferenciales que se referirán al espacio, no al tiempo; y nos proponemos hallar

$$\int\int \partial p \, \partial q,$$

como antes hallábamos la integral

$$\int\int_R \partial a \, \partial b = AB.$$

En suma, a cada rectángulo elemental $\partial a . \partial b$ de la figura 56 corresponderá otro rectángulo $\partial p \, \partial q$ de la figura 57, y debemos determinar esta integral en los límites que correspondan a los de la figura 56.

En rigor es un problema de transformación de figuras, ni es otra cosa el célebre teorema de Liouville.

Y vamos a demostrar prácticamente que

$$\int\int_{R'} \partial q\, \partial p = \int\int_{R} \partial a\, \partial b = AB$$

para todos los instantes del tiempo.

En la fórmula anterior llamamos R' a los límites de la

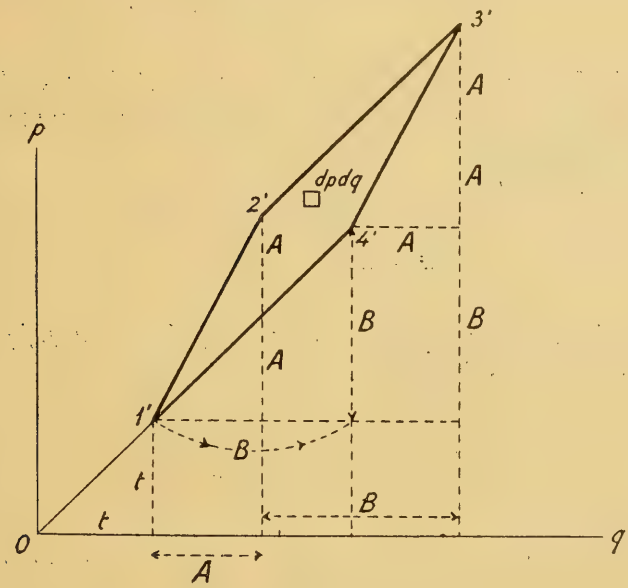


Figura 57

figura 57 correspondientes al rectángulo R de la figura 56.

Hallemos, pues, estos límites de R' en la figura 57, y para ello determinemos los cuatro puntos, que designaremos por 1', 2', 3', 4', correspondientes a los cuatro puntos de la figura 56, que son 1, 2, 3, 4.

Las ecuaciones que enlazan a, b, p, q, hemos dicho que eran

$$q = t + a + b$$
$$p = t + 2a + b.$$

Para el punto 1 de la figura 56 tenemos

$$a = 0, \qquad b = 0,$$

y sustituyendo en los valores de p y q y designando las coordenadas de 1′ por p_1 y q_1 resultará

$$\text{coordenadas de } 1' \ldots \begin{cases} q_1 = t \\ p_1 = t. \end{cases}$$

Esto hemos representado en el punto 1′ (figura 57) y vemos que la línea $O1'$, forma en este caso un ángulo de 45° con los ejes.

Análogamente para el punto 2 tendremos

$$a = A, \qquad b = 0,$$

y sustituyendo en los valores de p y q y llamando q_2, p_2 a las coordenadas del punto 2′:

$$\text{coordenadas de } 2' \begin{cases} q_2 = t + A \\ p_2 = t + 2A. \end{cases}$$

En la figura 57 hemos determinado de este modo el punto 2′.

Pasemos al tercer punto de la figura 56, que es el punto 3. Este tiene por coordenadas

$$a = A, \qquad b = B.$$

y sustituyendo como siempre estos valores en los de q y p tendremos

$$\text{coordenadas de } 3' \ldots \begin{cases} q_3 = t + A + B \\ p_3 = t + 2A + B. \end{cases}$$

Así hemos determinado el punto 3′ en la figura 57, en la que hemos especificado estas dos coordenadas.

Consideremos ahora el punto 4 de la figura 56, para el cual los valores de a y b serán

$$a = 0, \qquad b = B,$$

y sustituyendo en q y p:

$$\text{Coordenadas de } 4' \ldots \begin{cases} q_4 = t + B \\ p_4 = t + B. \end{cases}$$

De este modo tendremos el punto 4′ y habremos hallado los cuatro vértices 1′, 2′, 3′, 4′ del cuadrilátero, que en la figura 57 corresponde al rectángulo de la figura 56.

Uniendo estos puntos 1′, 2′, 3′, 4′ por medio de rectas, tendremos evidentemente el cuadrilátero que corresponde á dicho rectángulo. Y obsérvese que en la figura 57 la línea 1′ 4′ debe ser prolongación de la 01′.

Pero aun esta conclusión no es legítima, porque no sabemos si los lados de este cuadrilátero son líneas rectas, es decir, si obtendríamos líneas rectas si determinásemos todos los puntos de dichas líneas como hemos determinado los cuatro vértices, aplicando la ley de correspondencia, que es la de las fórmulas que dan q y p en función de t, a, b.

Para convencernos de la exactitud de la hipótesis, supongamos en la figura 56 una recta cualquiera, cuya ecuación será una ecuación lineal entre a y b

$$Ma + Nb + P = 0,$$

siendo N, M, P coeficientes constantes.

La transformada de la figura 57 se obtendrá sustituyendo en la ecuación precedente los valores de a y b, deducidos de las ecuaciones fundamentales.

Estos valores son lineales en función de p y q, y susti-

tuídos en la última ecuación darán también una relación lineal entre p y q, pequeño cálculo en que no insistimos por ser tan elemental.

Obtendremos, pues, una relación lineal también entre p, q. Claro es, por tanto, que la transformada será una línea recta, y podremos asegurar que a las rectas

$$1, 2; \quad 2, 3; \quad 3, 4; \quad 4, 1$$

corresponderán otras cuatro rectas

$$1', 2'; \quad 2', 3'; \quad 3', 4'; \quad 4', 1'.$$

En resumen, al rectángulo de la figura 56, como límite de la integración respecto a a, b, corresponderá el paralelógramo de la figura 57.

Para demostrar, pues, que las integrales

$$\int_R \partial a \, \partial b \qquad \text{y} \qquad \int_{R'} \partial p \, \partial q$$

son iguales, basta demostrar que el área del paralelógramo es igual al área del rectángulo.

Para convencerse de que el área del paralelógramo de la figura 57 es constante e independiente del tiempo, basta observar que la figura $1', 2', 3', 4'$ no depende de la posición del punto $1'$; si el tiempo varía, el punto $1'$ se moverá sobre la bisectriz del ángulo (p, q), y el paralelógramo permanecerá invariable.

Pero no sólo queda invariable, sino que es igual en valor numérico, como decimos, al rectángulo de la figura 56.

Un cálculo elemental lo demuestra.

Este cálculo, sin más explicaciones, podemos decir que es el siguiente:

$$\text{Area del paralelógramo } (1', 2', 3', 4') =$$

$$\frac{A.2A}{2}+\frac{2A+2A+B}{2}B-\frac{B^2}{2}-\frac{2A+B+B}{2}A=$$

$$=A^2+2AB+\frac{B^2}{2}-\frac{B^2}{2}-A^2-AB$$

$$\text{y reduciendo} = AB,$$

que es precisamente lo que deseábamos demostrar.

Esto era evidentemente *a priori,* porque las dos fórmulas

$$q=t+a+b$$
$$p=t+2a+b$$

dan para la determinante de transformación de coordenadas

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial p}{\partial a} & \frac{\partial p}{\partial b} \\ \frac{\partial q}{\partial a} & \frac{\partial q}{\partial b} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = 2-1=1,$$

y, por tanto, la integral transformada respecto a p, q será

$$\int_{R'} \partial p\, \partial q = \int \begin{vmatrix} \frac{\partial p}{\partial a} & \frac{\partial p}{\partial b} \\ \frac{\partial q}{\partial a} & \frac{\partial q}{\partial p} \end{vmatrix} \partial a\, \partial b = \int_R \partial a\, \partial b.$$

Aun más sencillo sería el caso

$$q=t+a$$
$$p=t+b,$$

en que a, b son los valores de q, p para $t=0$. Entonces el paralelógramo R' es idéntico al rectángulo R, es el mismo rectángulo.

En el primer ejemplo las constantes tienen otra forma más general, no son los valores iniciales de q, p.

***

Si las dos fórmulas que dan p y q, y que suponemos que son el resultado de una integración de dos ecuaciones diferenciales tuvieran otro valor distinto; mejor dicho, si la de-

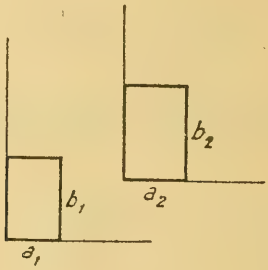


Figura 58

terminante funcional de transformación no fuera la unidad, la integral primitiva $\int \partial a \, \partial b$ no se mantendría constante, y fácil nos sería presentar un número infinito de ejemplos.

Basta con escribir, en vez de $2a$, ta, y ya el resultado no es independiente del tiempo.

Y la esencia, por decirlo de este modo, del teorema de Lionville es ésta: *que cuando las ecuaciones de transformación son integrales de ecuaciones diferenciales canónicas de Hamilton, la integral primitiva se conserva constante, es decir, que es independiente del tiempo.*

No significa esto, como ya demostramos, que otras integrales no gocen de esta propiedad.

***

Claro es, que en el ejemplo sencillísimo que hemos presentado, el espacio a que nos referimos es de dos dimensiones, y el teorema de Lionville se refiere a un espacio de $2k$ dimensiones.

Pero esta generalización no ofrece dificultad analítica de ningún género, y permítasenos una observación para concluir.

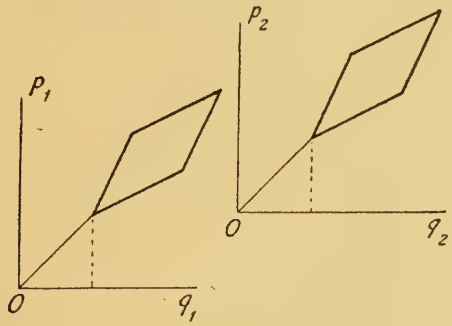


Figura 59

Supongamos que las variables en vez de ser *dos* son *cuatro*.

La integral a que hemos de aplicar el teorema de Liouville será ésta

$$\int \partial a_1 \, \partial a_2 \, \partial b_1 \, \partial b_2,$$

y si representamos por p_1, p_2, q_1, q_2, las nuevas variables expresadas en función de a_1, a_2, b_1, b_2 y t, por cuatro ecuaciones que no escribimos, la integral que será preciso demostrar que es igual a la primitiva e independiente del tiempo, sería ésta:

$$\int \partial p_1 \, \partial p_2 \, \partial q_1 \, \partial q_2 .$$

Aquí el espacio es de cuatro dimensiones y los límites de la última integral deben corresponderse con los de la prime-

ra, análogamente a como el paralelógramo de la figura 57 se correspondía con el rectángulo de la figura 56.

Los cálculos serían idénticos a los anteriores; pero la representación gráfica tendría que ser puramente esquemática, como hacíamos en la conferencia citada al demostrar el teorema de Lionville.

Hay casos, sin embargo, en que esto se simplifica.

Supongamos, por ejemplo, que los límites de la primera integral para a_1, a_1, b_2, b_2, respectivamente (figura 58), son dos rectángulos independientes.

En este caso, como cada elemento del rectángulo $a_1\ b_1$ $\partial a_1\, \partial b_1$ se ha de cambiar con todos los rectángulos elementales $\partial a_2\ \partial b_2$ claro es que esto equivale a multiplicar las áreas de los dos rectángulos, es decir, que la integral cuádruple $\int \partial a_1\, \partial a_2\, \partial b_1\, \partial b_2$

equivale a $\left(\int \partial a_1\, \partial b_1\right) \times \left(\int \partial a_2\, \partial b_2\right) = A_1 B_1 \times A_2 B_2$.

Y una cosa análoga podemos decir respecto a la figura 59.

Esta observación que parece trivial, veremos más adelante que tiene su importancia.

Y con esto termina esta segunda digresión.

En la conferencia próxima continuaremos el interrumpido estudio de la teoría cinemática de los gases.

III.—Conferencias sobre Física matemática. Teoría cinemática de los gases (primera parte.)

POR JOSÉ ECHEGARAY.

Conferencia décimanovena.

SEÑORES:

Después de dos largas digresiones, que he creído convenientes para la claridad de mis Conferencias, volvemos al problema fundamental; que, ya lo recordarán mis alumnos, era el cuarto ejemplo de los que venimos explicando en las Conferencias de este curso, pues en él venimos procediendo con generalización de unos casos a otros.

Suponíamos un gas cuyas partículas o átomos eran pequeños cuerpos sólidos, de cualquier forma continua, pero todos iguales entre sí para cada sistema de gases.

Eran perfectamente elásticos y estaban encerrados en un espacio de paredes elásticas también. Estas son condiciones generales en la presente teoría.

Si alguna vez las omitimos en gracia a la brevedad, deben siempre sobreentenderse; como debe entenderse que la suma de los volúmenes de los diferentes átomos es muy pequeña en comparación del volumen en que están encerrados.

La dinámica de cada uno de estos cuerpecillos constituye un problema de mecánica racional, hoy completamente resuelto, al menos en teoría, salvo la dificultad de las integraciones.

Y la solución de este problema para cualquier cuerpo sólido fué un brillante triunfo de la ciencia clásica.

Mas ahora pasamos, como ya hemos dicho en otras oca-

siones, del *problema individual* al problema *colectivo,* al problema estadístico pudiéramos decir, porque ya no se trata de un solo cuerpo sólido, sino de centenares de miles de corpúsculos.

Para uno solo el problema está resuelto si los datos están bien definidos.

En esta hipótesis para cualquier instante podemos conocer la posición en el espacio y la orientación del cuerpo o cuerpecillo de que se trate; la posición y la velocidad, por tanto, de cada uno de sus puntos.

Cuando éstos son tres, por ejemplo, y se tienen en cuenta las atracciones que ejercen unos sobre otros, el problema es un problema astronómico de inmensa dificultad, en que han agotado sus esfuerzos una serie de matemáticos eminentes y que hasta hace muy poco, según se afirma, no ha podido resolverse de una manera completa.

Pues si esto es para tres cuerpos no más, ¿qué sería tratándose de miles y millones de corpúsculos? ¿Qué seria si se intentase hallar la solución general para semejante problema, más que abrumador, inaccesible para la inteligencia humana?

Pero apresurémonos a consignar una aclaración:

En la teoría que vamos exponiendo se prescinde en absoluto de las atracciones de unos átomos sobre otros al cruzar el espacio, y en manera alguna se trata de estudiar el movimiento de cada corpúsculo en particular; el problema, como hemos dicho tantas veces, y aun lo hemos de repetir algunas más, no es un *problema individual,* es un *problema colectivo,* es un problema de Mecánica estadística.

*
* *

Pretendemos determinar tan sólo las condiciones dinámicas de los diferentes grupos en que se puede considerar dividida la masa total del gas.

Ya me comprenden mis alumnos, porque esto lo hemos explicado en todos los ejemplos anteriores.

Dado el conjunto de átomos o corpúsculos, lo que pretendemos determinar en la masa total es la *ley de distribución* de velocidades, tanto de traslación como de rotación, del conjunto de estos corpúsculos o átomos; *pero la ley de distribución estable.*

En el primer instante los movimientos del gas serán desordenados, es decir, que variará la distribución de velocidades de un momento a otro.

Si en un instante t hay n átomos con la velocidad v, en el instante siguiente $t + \partial t$, habrá n' átomos con la velocidad v, y en el que siga n'' con esta misma velocidad, y así sucesivamente hasta que el desorden, digámoslo así, se regularice y siempre tengamos para las mismas velocidades de traslación o rotación el mismo número de átomos próximamente, con lo cual habremos llegado a una situación estable en el movimiento de las partículas, que se conservará indefinidamente si nuevas causas perturbadoras no vienen a alterar la estabilidad estadística del gas.

Pues el problema fundamental de la teoría cinemática de los gases, porque de él se deducen las soluciones de los demás problemas, es determinar esta ley de distribución.

Fijemos aún más las ideas:

En cada corpúsculo su estado dinámico, digámoslo así, depende de seis cantidades: las tres componentes de la velocidad del centro de gravedad

$$u, v, w,$$

y las tres rotaciones alrededor de los tres ejes principales de inercia del cuerpecillo

$$\omega_1, \omega_2, \omega_3.$$

Y bien, el movimiento será estable cuando el número N

de cuerpecillos que tienen por velocidades de traslación y de rotación

$$u, v, w, \quad \omega_1, \omega_2, \omega_3,$$

es siempre el mismo, próximamente.

Por eso decíamos y empleábamos esta fórmula sintética: que la distribución de las traslaciones y las rotaciones es siempre la misma, sólo que, análogamente a lo que se hace en otros problemas de análisis y para hacer posibles los cálculos, penetrando, si se nos permite la palabra, con la lógica de las cantidades finitas en las cantidades infinitamente pequeñas, expresábamos la idea anterior de esta otra manera:

En vez de decir que nos proponemos hallar el número de corpúsculos cuyas velocidades de traslación son $u, v, w,$ y cuyas rotaciones son asimismo alrededor de los tres ejes principales de inercia de cada corpúsculo son $\omega_1, \omega_2, \omega_3,$ diremos:

Que se trata de hallar el número de átomos o corpúsculos cuyas componentes de traslación paralelas a los tres ejes están comprendidas entre los límites

$$\begin{array}{lcl} u & \text{y} & u + du \\ v & \text{y} & v + dv \\ w & \text{y} & w + dw. \end{array}$$

Y análogamente que sus velocidades de rotación se hallan entre los límites

$$\begin{array}{lcl} \omega_1 & \text{y} & \omega_1 + d\omega_1 \\ \omega_2 & \text{y} & \omega_2 + d\omega_2 \\ \omega_3 & \text{y} & \omega_3 + d\omega_3. \end{array}$$

Para abreviar la explicación, en adelante comprenderemos

estas condiciones relativas a los límites en un solo cuadro, que designaremos por la letra L, inicial de límite, y por la igualdad simbólica

$$L = \begin{vmatrix} u & \text{y} & u + du \\ v & » & v + dv \\ w & » & w + dw \\ \omega_1 & » & \omega_1 + d\omega_1 \\ \omega_2 & » & \omega_2 + d\omega_2 \\ \omega_3 & » & \omega_3 + d\omega_3 \end{vmatrix}$$

A fin de terminar estas ideas preliminares, recordemos que las coordenadas que determinan la posición y la orientación de cada corpúsculo en cada instante son seis, que hemos representado por

$$x, y, z, \psi, \theta, \varphi,$$

definidas en las Conferencias anteriores.

Precisamente porque son seis las coordenadas que fijan la posición de cada corpúsculo sólido hemos dicho también, según el uso moderno, que cada corpúsculo tiene *seis grados de libertad,* ya paralelamente a los ejes coordenados, ya en su giro alrededor de los ejes de inercia.

El problema fundamental ha sido siempre y continúa siendo la determinación de lo que llamábamos la densidad χ de cada grupo de corpúsculos, cuyos elementos dinámicos, es decir, cuyas velocidades están comprendidas en los límites L.

Esta función χ será en este caso, análogamente a los anteriores, una función de las velocidades, o sea

$$\chi(u, v, w, \omega_1, \omega_2, \omega_3).$$

Esta es la verdadera función desconocida del problema, y

es preciso determinarla de manera, que en el movimiento de conjunto del gas, o sea de todos sus corpúsculos sólidos, se conserve permanente y estable, de modo que aunque el tiempo cambie el número n correspondiente a cada límite L sea el mismo.

***

Pero aquí el problema es más complicado, que en los tres ejemplos anteriores, y se comprende que así debe ser, porque allí los átomos o corpúsculos eran esféricos, y aquí, en este cuarto ejemplo, aunque se trata de cuerpecillos sólidos y elásticos, su forma es completamente arbitraria, y para determinar su posición en cada instante necesitamos las seis coordenadas $x, y, z, \psi, \theta, \varphi$.

Acabamos de decir que el problema es más complicado, y diremos con más propiedad que el problema se duplica, porque en los ejemplos precedentes sólo podían alterar las condiciones del movimiento los choques, y por eso sólo teníamos que determinar γ., con la condición de que los choques no alterasen la distribución estadística de las velocidades.

Lo que sucediese entre choque y choque no tenía que preocuparnos. El centro de la esferilla en los primeros ejemplos marchaba siempre en línea recta y con una velocidad cuyas componentes eran constantemente u, v, w.

Entre choque y choque, decimos, estas componentes no se alteraban ni podían variar las condiciones estadísticas del movimiento del gas.

Pero en este cuarto ejemplo no sucede lo mismo.

Las componentes u, v, w de la velocidad del centro de gravedad no sufrirán alteración entre choque y choque. Según se sabe por mecánica, el centro de gravedad, puesto que sobre él no actúan fuerzas exteriores, caminará en línea recta y con una velocidad constante.

Cada corpúsculo con la suya.

El corpúsculo que corresponde a los límites L con las componentes de velocidad comprendidas entre u y $u + \partial u$, v y $v + \partial v$, w y $w + \partial w$.

El corpúsculo de otro grupo correspondiente al límite L' con las componentes de traslación entre u' y $u' + \partial u'$, v' y $v' + \partial v'$, w' y $w' + \partial w'$, y así sucesivamente.

Pero no sucede lo mismo respecto a las rotaciones ω_1, ω_2, ω_3: entre choque y choque, sin que actúen fuerzas exteriores, variarán continuamente; variarán sus intensidades y variará la dirección de los ejes de inercia.

Y ocurre esta duda y este temor.

¿En el inmenso número de corpúsculos, estas variaciones continuas entre choque y choque no alterarán la regularidad estadística del movimiento? ¿El número N, correspondiente al límite L, por lo que se refiere a las ω_1, ω_2, ω_3, no se modificará por sí mismo?

¿Las modificaciones en un grupo compensarán o no las modificaciones en otro?

En suma, ¿la expresión que obtengamos para χ, siguiendo el método ordinario, asegurará la constancia en la distribución de las rotaciones, como asegura la constancia en la distribución de las velocidades de transporte, de suerte que a cada L corresponda una N determinada?

El problema parece de una complicación enorme y de una dificultad tan enorme como la complicación, y, sin embargo, no es así, como vamos a ver desde luego.

De todas maneras resulta lo que ya habíamos anunciado: que en este ejemplo y en los siguientes hay que resolver, no, como hasta aquí, un solo problema, sino *dos problemas*.

Hay que estudiar el problema, repetimos:

1.° Entre choque y choque.

2.° Para cada choque. Y hay que determinar χ de modo que nos aseguremos, si es posible, la constancia en la dis-

tribución de las velocidades u, v, w, y de las rotaciones ω_1, ω_2, ω_3.

En suma: la permanencia en el movimiento estadístico.

* * *

PRIMER PROBLEMA.—Sobre la constancia y permanencia estadística de un gas compuesto de átomos sólidos iguales entre sí, entre dos choques consecutivos.

Aunque cada uno de los corpúsculos o átomos sea un cuerpo sólido, su movimiento está comprendido en las ecuaciones generales de Lagrange, que hemos recordado en las Conferencias anteriores, y que eran éstas:

$$\frac{d\,\dfrac{\partial T}{\partial q'_i}}{dt} - \frac{\partial T}{\partial q_i} = Q; \qquad (i = 1, 2 \ldots k).$$

En estas ecuaciones que se aplican a cualquier sistema, sean cuales fueren los enlaces, dentro de las condiciones que explicamos en otro curso, las variables independientes que definen cualquier estado del sistema son

$$q_1, q_2 \ldots q_k,$$

y para determinarlas en cada caso tenemos k ecuaciones, que se deducen de la anterior haciendo variar i entre 1 y k.

Tratándose de un cuerpo sólido, los enlaces son los de la rigidez, es decir, que la distancia entre dos puntos del sistema es siempre la misma. Tal es la definición más sencilla de un cuerpo sólido.

Mas no por eso dejan de aplicarse las ecuaciones anteriores de Lagrange, y su aplicación conduce a las ecuaciones de Euler, que hemos recordado ligeramente en las Conferencias precedentes.

Estas k ecuaciones, deducidas de las que hemos escrito antes, son ecuaciones diferenciales de segundo orden, como pusimos en evidencia en otra ocasión, con k funciones y una variable independiente t, que es el tiempo.

Para convertirlas en ecuaciones diferenciales de primer orden empleamos la transformación de Hamilton y obtuvimos las *ecuaciones canónicas* de este autor, que eran estas:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp_i}{dt} &= \frac{dH}{\partial q_i} \\ \frac{dq_i}{dt} &= \frac{dH}{dp_i} \end{aligned}\right. \quad (i = 1, 2 \ldots k).$$

De dichas dos ecuaciones generales o típicas se deducen $2k$ ecuaciones efectivas, es decir, k de cada una de ellas, haciendo variar i entre 1 y k.

Los segundos miembros son de forma conocida en cada caso, y los primeros demuestran que son ecuaciones diferenciales de primer orden.

Hemos conseguido reducir ecuaciones diferenciales de segundo orden a ecuaciones diferenciales de primero, pero hemos duplicado el número de funciones desconocidas.

Antes teníamos k funciones del tiempo

$$q_1, q_2 \cdots q_k$$

que llamábamos *coordenadas generalizadas*. Ahora tenemos $2k$ funciones desconocidas; funciones del tiempo todas ellas:

$$\begin{aligned} &q_1, q_2 \cdots q_k \\ &p_1, p_2 \cdots p_k. \end{aligned}$$

La primera línea comprende las *coordenadas generalizadas* anteriores. La segunda línea comprende k nuevas funciones, a las que algunos autores llaman *momentos*.

Pero unas y otras representan funciones desconocidas o incógnitas, que por la integración hay que determinar en función del tiempo.

Estas últimas sabemos, por la transformación Lagrange-Hamilton, que tienen la forma general

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial q_i} \qquad (i = 1, 2 \ldots k).$$

Claro es que se deducen dichas k funciones haciendo variar i desde 1 a k.

Mas, por el momento, esto nos importa poco: el hecho es que tenemos $2k$ ecuaciones diferenciales de primer orden, que la única variable independiente es el tiempo t, y que las $2k$ ecuaciones contienen $2k$ funciones desconocidas, que son las p y las q.

No ha de perderse nunca de vista que los segundos miembros

$$\frac{\partial H}{\partial q_1}, \frac{\partial H}{\partial q_2} \cdots \frac{\partial H}{\partial q_k}$$
$$\frac{\partial H}{\partial p_1}, \frac{\partial H}{\partial p_2} \cdots \frac{\partial H}{\partial p_k}$$

aunque aparecen bajo forma de coeficientes diferenciales son *funciones de forma perfectamente conocida* en cada caso de las p y q.

Se ponen bajo esta forma para indicar cómo se deducen de la función H, la cual, *à priori*, sin necesidad de resolver el problema general y sólo mediante los datos generales del problema, se puede expresar en función de p y q, y, en general, de t, aunque nosotros supondremos que el tiempo no entra en H.

***

Para resolver el problema indicado y demostrar que entre choque y choque el movimiento es permanente, con permanencia estadística, si vale la palabra, partiremos del teorema de Liouville, que demostramos en otro curso y que hemos recordado en la Conferencia precedente.

Y el teorema era este:

La integral del orden $2k$

$$\int_E^{(2k)} \partial q_1 \, \partial q_2 \ldots \partial q_k \, \partial p_1 \, \partial p_2 \ldots \partial p_k$$

es constante en el movimiento de cualquier partícula del gas, es decir, es independiente del tiempo. Y debemos recordar todavía que el teorema supone que las p y las q son integrales de las ecuaciones canónicas de Hamilton, lo cual es aplicable a nuestro caso, porque cada partecilla del gas es un cuerpo sólido cuyo movimiento está definido por dichas ecuaciones canónicas, como deducidas por transformación algebraica de las de Lagrange, que se aplican, según sabemos, al movimiento de cualquier cuerpo sólido.

Para no complicar la escritura hemos puesto una sola integral, y para indicar que son $2k$ integrales hemos escrito $2k$ a manera de índice en un paréntesis, para que no se confunda dicho índice con un límite de la integral.

Los límites de la integración los hemos expresado por la letra E, inicial de la palabra *extensión,* porque en rigor la integral se extiende a un espacio de $2k$ dimensiones, en el que generalmente en vez de hablar de volúmenes, palabra que se reserva para el espacio de tres dimensiones, se emplea la palabra *extensión.*

Por último, las diferenciales d que están bajo el signo integral, a saber: $d\,p_1 \ldots d\,p_k$, $d\,q_1 \ldots d\,q_k$, se refieren, no al tiempo, sino al espacio de $2k$ dimensiones, en el cual son coordenadas las p y las q.

Todo esto para el teorema de Liouville, en general. Pero

como vamos a hacer aplicación al movimiento de un cuerpo sólido, las variables de las ecuaciones canónicas de Hamilton, aplicadas a este caso, no serán en número $2k$, porque el sistema no tiene k grados de libertad, sino en número de $12 = 2 \times 6$, correspondiente a los seis grados de libertad de los cuerpos sólidos.

Las coordenadas generalizadas primitivas serán, pues,

$$q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6;$$

y las otras seis variables o coordenadas a que hemos dado el nombre de *momentos*, serán análogamente

$$p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6;$$

de modo que *la integral que permanece constante* entre choque y choque para todos los valores del tiempo será, por tanto,

$$\int_E^{(12)} dq_1\, dq_2 \ldots dq_6\, dp_1\, dp_2 \ldots dp_6.$$

Si trazamos una figura esquemática del espacio, de 12 dimensiones, como hacíamos al estudiar por primera vez el teorema de Liouville, obtendremos la figura 60.

AB, $A'B'$, $A''B''$ ... son las diferentes trayectorias que trazarían las p, q del cuerpo sólido, o bien las de otros iguales a él en el espacio de 12 dimensiones, cuando el tiempo t variase.

Es preciso que los alumnos no confundan estas trayectorias esquemáticas de las p, q con las *trayectorias reales* de los diferentes puntos del cuerpo.

Por ejemplo, si un punto se mueve sobre *una recta* bajo la acción de la fuerza F y la velocidad v en función del tiempo es $v^2 = A\,t$, una cosa será la trayectoria real, que es la *línea recta*, en el espacio de *una dimensión*, que da $x = f(t)$, y otra la *curva* o trayectoria que llamo esquemá-

tica representativa de las variables v, t en el espacio de dos dimensiones, trayectoria auxiliar que es una parábola, $v^2 = A t$.

Son nimiedades, pero conviene que se fijen en ellas mis alumnos.

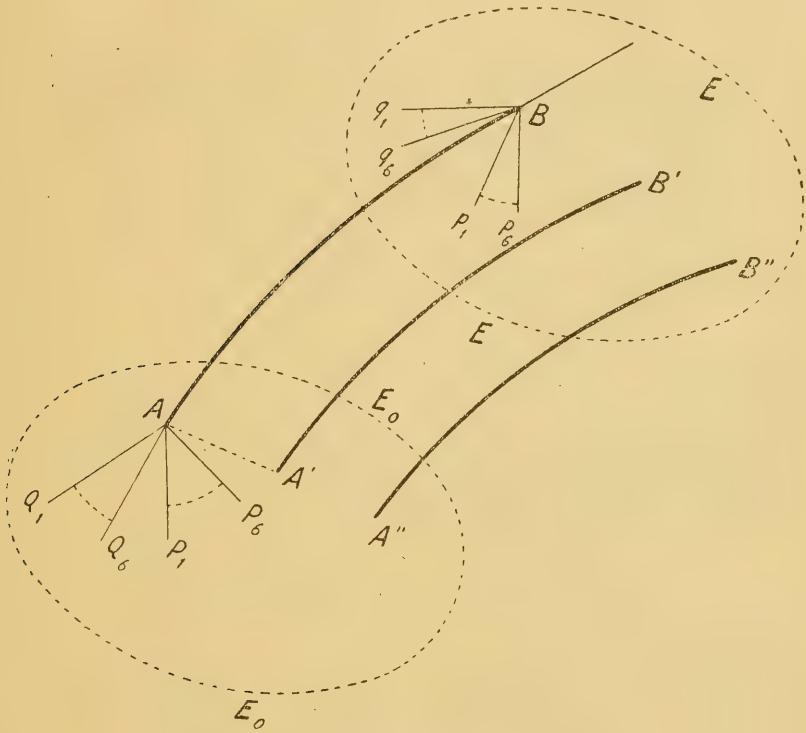


Figura 60

Las $A\,B$, $A'\,B'$, ... no son las trayectorias del cuerpo, aunque las p, q sirvan para determinar estas últimas.

Dichas curvas o trayectorias difieren unas de otras por las condiciones del instante inicial.

Si en el instante inicial para el punto A los valores de las p y las q fueran

$$Q_1, Q_2 \ldots Q_6$$
$$P_1, P_2 \ldots P_6$$

las coordenadas p y q, que serían funciones del tiempo y de estas constantes iniciales, trazarían la trayectoria esquemática $A\,B$, y al llegar al punto B tendrían los valores

$$q_1, q_2 \cdots q_6$$
$$p_1, p_2 \cdots p_6.$$

Lo mismo podemos decir para la trayectoria $A'\,B'$ y para todas las demás $A''\,B''$ ...: la línea simbólica E_0 indica los límites del espacio o extensión de 12 dimensiones en que varían las coordenadas Q, P en el instante $t = o$; y E indica a su vez los límites en que varían las coordenadas q, p en el instante t.

E_0 es, pues, el límite de la integral

$$\int_{E_0}^{(12)} dQ_1, \ldots dQ_6\, dP_1 \ldots dP_6$$

en el instante t_0, y por el contrario E representa también simbólicamente los límites en que varían las coordenadas q y p en el instante t para la integral

$$\int_{E}^{(12)} dq_1 \ldots dq_6\, dp_1 \ldots dp_6.$$

Esta E_0 y esta E son en cierto modo lo que eran el rectángulo y el paralelógramo que marcaban los límites de las integrales en el ejemplo de la última Conferencia.

Y entiéndase bien, y perdóneseme si lo repito una vez más, que la diferencial d se refiere al paso de unas trayectorias simbólicas a otras para todo el espacio E_0 en la primera integral, tomadas dos a dos todas las trayectorias $A\,B$, $A'\,B'$ ... infinitamente próximas, y lo mismo para la segunda integral en los límites E.

Por ejemplo, el paso del punto A al punto A'.

* * *

Y ahora veamos lo que significan en este caso las 12 coordenadas p, q, que es como si dijéramos: las seis coordenadas generalizadas q y los seis momentos p.

Este caso es el de un cuerpo sólido en movimiento.

Respecto a las seis coordenadas generalizadas

$$q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$$

no cabe duda. Ya hemos dicho que son las tres coordenadas del centro de gravedad y los tres ángulos de la orientación, a saber

$$x, y, z, \psi, \theta, \varphi.$$

De suerte que tendremos

$$q_1 = x,\ q_2 = y,\ q_3 = z,\ q_4 = \psi,\ q_5 = \theta,\ q_6 = \varphi.$$

Respecto a los seis momentos o seis nuevas funciones de las ecuaciones canónicas

$$p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6$$

hay que recordar, como antes decíamos, que están determinadas por la relación

$$\frac{\partial T}{\partial q'_i} = p_i \qquad (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$$

en que hacemos variar el subíndice i entre 1 y 6.

Y para ello necesitamos determinar *à priori* la forma de T que representa la semi-fuerza viva del sistema.

Esta fuerza viva la hemos determinado en las Conferencias anteriores, y hemos visto que era

$$T = \frac{1}{2} M (u^2 + v^2 + w^2 + k_1^2 \omega_1^2 + k_2^2 \omega_2^2 + k_3^2 \omega_3^2)$$

en que M representa la masa total del cuerpecillo.

Verdad es que no entra bajo esta forma en el teorema de Liouville ni en las ecuaciones generales de Lagrange. Allí es un polinomio de segundo grado respecto a las derivadas de las coordenadas generales $q_1, q_2 \dots q_k$.

Pero vamos a ver que es lo mismo para nuestro caso.

Las coordenadas generalizadas son, como hemos dicho,

$$x, y, z, \psi, \theta, \varphi,$$

luego T debía ser un polinomio de segundo grado en valores de

$$\frac{\partial x}{\partial t}, \frac{\partial y}{\partial t}, \frac{\partial z}{\partial t}, \qquad \frac{\partial \psi}{\partial t}, \frac{\partial \theta}{\partial t}, \frac{\partial \varphi}{\partial t},$$

y bajo esta forma debía presentarse para deducir los valores de p.

Desde luego entran las tres primeras derivadas por sus cuadrados, puesto que en el valor de T que acabamos de escribir aparece la suma

$$u^2 + v^2 + w^2.$$

Y sabemos por definición que se tiene

$$u = \frac{\partial x}{\partial t}, v = \frac{\partial y}{\partial t}, w = \frac{\partial z}{\partial t}.$$

Pero no entran aparentemente los cuadrados o productos de

$$\frac{\partial \psi}{\partial t}, \frac{\partial \theta}{\partial t}, \frac{\partial \varphi}{\partial t}.$$

En su lugar aparecen $\omega_1^2, \omega_2^2, \omega_3^2$.

Mas esto importa poco, porque hemos demostrado que $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ se expresan directamente en función de las deri-

vadas de ψ, θ, φ, con relación al tiempo, según las fórmulas que demostramos en una de las Conferencias anteriores:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \psi' \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi + \theta' \cos \varphi \\ \omega_2 &= \psi' \operatorname{sen} \theta \cos \varphi - \theta' \operatorname{sen} \varphi \\ \omega_3 &= \psi' \cos \theta + \varphi' \end{aligned} \qquad (1)$$

o bien

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{\partial \psi}{\partial t} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi + \frac{\partial \theta}{\partial t} \cos \varphi \\ \omega_2 &= \frac{\partial \psi}{\partial t} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi - \frac{\partial \theta}{\partial t} \operatorname{sen} \varphi \\ \omega_3 &= \frac{\partial \psi}{\partial t} \cos \theta + \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \end{aligned}$$

Con sustituir estos valores en el valor de T habremos dado a esta función la forma que deseamos, y estará preparada para deducir de ella por inmediatas derivaciones los valores de

$$p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6.$$

Sin embargo, a fin de abreviar la escritura conservaremos el primitivo valor de T, mas considerando en él a ω_1, ω_2, ω_3 como funciones de ψ', θ', φ', según las últimas fórmulas (1) que hemos escrito.

Pasemos, pues, a determinar estos valores de las funciones o coordenadas, o mejor dicho, momentos p, y tendremos sucesivamente recordando una vez más que q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6 son x, y, z, ψ, θ, φ: en primer lugar,

$$p_1 = \frac{\partial T}{\partial q'_1} = \frac{\partial T}{\partial \frac{\partial x}{\partial t}} = \frac{\partial T}{\partial u} = Mu$$

$$p_2 = \frac{\partial T}{\partial q'_2} = \frac{\partial T}{\partial \frac{\partial y}{\partial t}} = \frac{\partial T}{\partial v} = Mv$$

$$p_3 = \frac{\partial T}{\partial q'_3} = \frac{\partial T}{\partial \frac{\partial z}{\partial t}} = \frac{\partial T}{\partial w} = Mw.$$

Del mismo modo podemos obtener p_4, p_5, p_6, recordando que en el valor de T las ω son funciones de ψ, θ, φ, y por consiguiente

$$p_4 = \frac{\partial T}{\partial q'_4} = \frac{\partial T}{\partial \psi'} = \frac{\partial T}{\partial \omega_1}\frac{\partial \omega_1}{\partial \psi'} + \frac{\partial T}{\partial \omega_2}\frac{\partial \omega_2}{\partial \psi'} + \frac{\partial T}{\partial \omega_3}\frac{\partial \omega_3}{\partial \psi'}$$

$$p_5 = \frac{\partial T}{\partial q'_5} = \frac{\partial T}{\partial \theta'} = \frac{\partial T}{\partial \omega_1}\frac{\partial \omega_1}{\partial \theta'} + \frac{\partial T}{\partial \omega_2}\frac{\partial \omega_2}{\partial \theta'} + \frac{\partial T}{\partial \omega_3}\frac{\partial \omega_3}{\partial \theta'}$$

$$p_6 = \frac{\partial T}{\partial q'_6} = \frac{\partial T}{\partial \varphi'} = \frac{\partial T}{\partial \omega_1}\frac{\partial \omega_1}{\partial \varphi'} + \frac{\partial T}{\partial \omega_2}\frac{\partial \omega_2}{\partial \varphi'} + \frac{\partial T}{\partial \omega_3}\frac{\partial \omega_3}{\partial \varphi'}.$$

Sólo falta para determinar p_4, p_5, p_6, sustituir en las expresiones anteriores los valores de las derivadas

$$\frac{\partial \omega_1}{\partial \psi'}, \quad \frac{\partial \omega_2}{\partial \theta'}, \quad \frac{\partial \omega_3}{\partial \varphi'},$$

deducidas de las ecuaciones (1).

Tendremos

$$\frac{\partial \omega_1}{\partial \psi'} = \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi, \quad \frac{\partial \omega_2}{\partial \psi'} = \operatorname{sen}\theta \cos\varphi, \quad \frac{\partial \omega_3}{\partial \psi'} = \cos\theta$$

$$\frac{\partial \omega_1}{\partial \theta'} = \cos\varphi, \quad \frac{\partial \omega_2}{\partial \theta'} = -\operatorname{sen}\varphi, \quad \frac{\partial \omega_3}{\partial \theta'} = 0$$

$$\frac{\partial \omega_1}{\partial \varphi'} = 0, \quad \frac{\partial \omega_2}{\partial \varphi'} = 0, \quad \frac{\partial \omega_3}{\partial \varphi'} = 1,$$

y sustituyendo estos valores en los de p_4, p_5, p_6, se encuentra

$$p_4 = \frac{\partial T}{\partial \omega_1} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi + \frac{\partial T}{\partial \omega_2} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi + \frac{\partial T}{\partial \omega_3} \cos \theta$$

$$p_5 = \frac{\partial T}{\partial \omega_1} \cos \varphi - \frac{\partial T}{\partial \omega_2} \operatorname{sen} \varphi + \frac{\partial T}{\partial \omega_3} \times 0$$

$$p_6 = \frac{\partial T}{\partial \omega_1} \times 0 + \frac{\partial T}{\partial \omega_2} \times 0 + \frac{\partial T}{\partial \omega_3} \times 1.$$

Sólo falta determinar las derivadas de T con relación a las ω que entran en las fórmulas precedentes.

Pero hemos recordado antes que el valor de T era

$$T = \frac{1}{2} M (u^2 + v^2 + w^2 + k_1^2 \omega_1^2 + k_2^2 \omega_2^2 + k_3^2 \omega_3^2),$$

luego tendremos

$$\frac{\partial T}{\partial \omega_1} = M k_1^2 \omega_1, \quad \frac{\partial T}{\partial \omega_2} = M k_2^2 \omega_2, \quad \frac{\partial T}{\partial \omega_3} = M k^2{}_3 \omega_3$$

y sustituyendo en los valores de p_4, p_5, p_6,

$$p_4 = M k_1^2 \omega_1 \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi + M k_2^2 \omega_2 \operatorname{sen} \theta \cos \varphi + M k_3^2 \omega_3 \cos \theta$$

$$p_5 = M k_1^2 \omega_1 \cos \varphi - M k_2^2 \omega_2 \operatorname{sen} \varphi$$

$$p_6 = M k_3^2 \omega_3$$

puesto que tres términos de las últimas dos ecuaciones se reducen á cero.

Y con esto tenemos ya la expresión de todas las funciones p y q.

Las escribiremos reunidas para mayor claridad.

Los valores de q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6, hemos visto que son:

$$q_1 = x, \; q_2 = y, \; q_3 = z, \; q_4 = \psi, \; q_5 = \theta, \; q_6 = \varphi,$$

y los de $p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6$, acabamos de ver que tienen esta forma

$$p_1 = Mu, \qquad p_2 = Mv, \qquad p_3 = Mw$$

$$\begin{aligned} p_4 &= Mk_1^2\,\omega_1 \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi + Mk_2^2\,\omega_2 \operatorname{sen}\theta \cos\varphi + \\ &\quad + Mk_3^2\,\omega_3 \cos\theta \\ p_5 &= Mk_1^2\,\omega_1 \cos\varphi - Mk_2^2\,\omega_2 \\ p_6 &= Mk_3^2\,\omega_3. \end{aligned} \tag{3}$$

De las doce últimas ecuaciones podremos deducir, finalmente, las doce diferenciales que entran en la fórmula de Liouville, y que serán:

$$\begin{aligned} \partial q_1 &= \partial x \\ \partial q_2 &= \partial y \\ \partial q_3 &= \partial z \\ \partial q_4 &= \partial \psi \\ \partial q_5 &= \partial \theta \\ \partial q_6 &= \partial \varphi \\ \partial p_1 &= M\partial u \\ \partial p_2 &= M\partial v \\ \partial p_3 &= M\partial w \\ \partial p_4 &= \partial p_4 \\ \partial p_5 &= \partial p_5 \\ \partial p_6 &= \partial p_6 \end{aligned}$$

sin especificar las tres últimas por abreviar la escritura.

Estos son los valores que tenemos que sustituir en la integral de Liouville

$$\int_E^{(12)} \partial q_1\, \partial q_2\, \partial q_3\, \partial q_4\, \partial q_5\, \partial q_6\, \partial p_1\, \partial p_2\, \partial p_3\, \partial p_4\, \partial p_5\, \partial p_6.$$

Respecto a los nueve primeros factores nada tenemos que advertir.

Respecto a los tres últimos todavía tenemos que hacer alguna observación.

Empecemos por aquellas sustituciones, y la integral precedente se convertirá en la que sigue

$$\int_E^{(12)} \partial x \partial y \partial z \partial \psi \partial \theta \partial \varphi M \partial u M \partial v M \partial w \partial p_4 \partial p_5 \partial p_6 = \text{Constante.}$$

El paréntesis (12) indica que es una integral del espacio de 12 dimensiones.

Esta integral, por el teorema de Liouville, es igual a una constante C, independiente del tiempo.

Y sean cuales fueren las modificaciones que introduzcamos en ella que no alteren su valor gozará de la misma propiedad.

Por el pronto cambiaremos las tres últimas funciones p_4, p_5, p_6, sustituyéndolas por las variables $\omega_1, \omega_2, \omega_3$.

Claro es que esto es posible, porque las fórmulas (3) expresan p_4, p_5, p_6, en función de $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ y de ψ, φ, θ.

Pero las fórmulas (1) nos dan $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, en función de ψ, φ, θ.

Verdad es que contienen ψ', θ', φ', que son las derivadas, con relación al tiempo, de estas variables; pero esto importa poco, porque para la demostración suponemos que todas ellas se conocen en función de t.

Lo importante es, como acabamos de decir, que

$$\left.\begin{matrix} p_4 \\ p_5 \\ p_6 \end{matrix}\right\} \text{son funciones de} \left\{\begin{matrix} \omega_1, \psi \\ \omega_2, \theta \\ \omega_3, \varphi \end{matrix}\right.$$

que a su vez

$$\left.\begin{matrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \end{matrix}\right\} \text{son funciones de} \left\{\begin{matrix} \psi \\ \theta \\ \varphi \\ t \end{matrix}\right.$$

y que, por tanto, de estas tres últimas ecuaciones se podrán despejar

$$\left.\begin{matrix}\psi\\ \theta\\ \varphi\end{matrix}\right\} \text{ en funciones de } \left\{\begin{matrix}\omega_1\\ \omega_2\\ \omega_3\\ t\end{matrix}\right.$$

y sustituyendo estos valores en los de p_4, p_5, p_6, tendremos

$$p_4 = \alpha\,(\omega_1, \omega_2, \omega_2, t)$$
$$p_5 = \beta\,(\omega_1, \omega_2, \omega_3, t)$$
$$p_6 = \gamma\,(\omega_1, \omega_2, \omega_3, t).$$

Poco importa que entre el tiempo t, porque según el teorema de Liouville, la integral es independiente del tiempo y éste desaparece por sí mismo. Además, en los valores de ω puede eliminarse $+$ en función de φ, de θ o de ψ por las relaciones $\varphi = \varphi\,(+)$.....

No hay mas que sustituír a las variables p_4, p_5, p_6, las variables ω_1, ω_2, ω_3, que son las que nos interesan para nuestro objeto.

Se trata, pues, de un cambio de funciones, sustituyendo a p_4, p_5, p_6 las variables ω_1, ω_2, ω_3.

Y ya hemos visto en las Conferencias del curso de 1910 a 1911 (páginas 137 y siguientes) que este cambio se efectúa multiplicando por la determinante de las antiguas funciones con relación a las nuevas variables el producto de las diferenciales de éstas.

De modo que tendremos

$$\partial p_4 \partial p_5 \partial p_6 = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial \alpha}{\partial \omega_1} & \dfrac{\partial \alpha}{\partial \omega_2} & \dfrac{\partial \alpha}{\partial \omega_3} \\ \dfrac{\partial \beta}{\partial \omega_1} & \dfrac{\partial \beta}{\partial \omega_2} & \dfrac{\partial \beta}{\partial \omega_3} \\ \dfrac{\partial \gamma}{\partial \omega_1} & \dfrac{\partial \gamma}{\partial \omega_2} & \dfrac{\partial \gamma}{\partial \omega_3} \end{vmatrix} \partial \omega_1 \partial \omega_2 \partial \omega_3$$

Tal determinante, que desde luego hay que tomarla con signo positivo, será naturalmente una función de $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, pero como acabamos de ver que estas tres funciones se expresan en valores de ψ, θ, φ, resulta en último análisis que toda la determinante es una función de ψ, θ, φ.

Si la representamos, para abreviar, por G, tendremos:

$$\partial p_4 \, \partial p_5 \, \partial p_6 = G(\psi, \theta, \varphi) \, \partial \omega_1 \, \partial \omega_2 \, \partial \omega_3$$

y la integral en cuestión tomará esta forma:

$$\int_E^{(12)} \partial x \, \partial y \, \partial z \, \partial \psi \, \partial \theta \, \partial \varphi \; M \partial u \; M \partial v \; M \partial w \; G(\psi, \theta, \varphi) \, \partial \omega_1 \, \partial \omega_2 \, \partial \omega_3 = \text{constante}$$

Como podemos incluir M^3 en la función G, porque es una constante, conservando por de contado la misma notación G para abreviar notaciones, tendremos, en resumen, que el teorema de Liouville nos demuestra la constancia en el tiempo de esta integral

$$\int_E^{(12)} \partial x \, \partial y \, \partial z \, \partial \psi \, \partial \theta \, \partial \varphi \; \partial u \, \partial v \, \partial w \; G(\psi, \theta, \varphi) \, \partial \omega_1 \, \partial \bar{\omega}_2 \, \partial \omega_3 = \text{constante.}$$

Claro es que no conocemos la forma de la función G, pero esto nos importa poco para la demostración que estamos dando; nos basta saber que G es una función de ψ, θ, φ para cada cuerpecillo y que siempre es la misma.

Ahora descompongamos, bajo el signo integral, todos los factores en dos grupos, en esta forma:

$$\int_E^{(12)} [\partial x \, \partial y \, \partial z \, \partial \psi \, \partial \theta \, \partial \varphi \; G(\psi, \theta, \varphi)] \, [\partial u \, \partial v \, \partial w \; \partial \omega_1 \, \partial \omega_2 \, \partial \omega_3] = \text{constante.}$$

Y esta será la fórmula que expresa el teorema de Liouville aplicado al movimiento de un cuerpo sólido, es decir, a cada uno y a todos los átomos del sistema gaseoso que se considera; advirtiendo que en G no expresamos el tiempo, pero sabemos que no influyen en la *constante.*

Mas no es precisamente la integral la que nos interesa, sino la diferencial a que esta integral se aplica.

Sabemos que el teorema de Liouville se demuestra precisamente transformando el elemento diferencial, y que este elemento diferencial resulta también constante porque la determinante de la transformación es la unidad.

De modo que tendremos

$$\partial q_1 \partial q_2 \ldots \partial q_6 \partial p_1 \partial p_2 \ldots \partial p_6 = \text{constante},$$

y, por tanto, podemos escribir, como hemos visto, para el producto de estas doce diferenciales

$$[\partial x \partial y \partial z \, \partial \psi \partial \theta \partial \varphi \, G(\psi, \theta, \varphi)] \, [\partial u \partial v \partial w \, \partial \omega_1 \partial \omega_2 \partial \omega_3] = \text{constante}.$$

En esta ecuación supongamos variables en los límites (L)

$$u, \; v, \; w, \; \omega_1, \; \omega_2, \; \omega_3,$$

y variemos

$$x, \; y, \; z, \; \psi, \; \theta, \; \varphi,$$

de todas las maneras posibles, es decir, para todos los átomos del gas, para los que cambien

$$\begin{array}{lcl} u & \text{entre} & u \text{ y } u + \partial u \\ v & \text{»} & v \text{ y } v + \partial v \\ w & \text{»} & w \text{ y } w + \partial w \\ \omega_1 & \text{»} & \omega_1 \text{ y } \omega_1 + \partial \omega_1 \\ \omega_2 & \text{»} & \omega_2 \text{ y } \omega_2 + \partial \omega_2 \\ \omega_3 & \text{»} & \omega_3 \text{ y } \omega_3 + \partial \omega_3. \end{array}$$

Tendremos de esta manera una serie de ecuaciones, y sumándolas y sacando factor común la parte que se refiere a

las $u, v, w, \omega_1, \omega_2, \omega_3$, hallaremos, por fin, representando la suma por una integral

$$\partial u \, \partial v \, \partial w \, \partial \omega_1 \, \partial \omega_2 \, \partial \omega_3 \int_{E'}^{(6)} \partial x \, \partial y \, \partial z \; G(\psi, \theta, \varphi) \, \partial \psi \, \partial \theta \, \partial \varphi = \text{constante.}$$

Ahora bien, la integral es evidentemente una constante, porque x, y, z tienen por límite la superficie elástica que encierra al sistema gaseoso y ψ, θ, φ, tienen asimismo límites finitos; varían entre cero y 2π; cero y π; cero y 2π.

Efectuando estas integraciones, pues aunque no podamos efectuarlas materialmente, porque no conocemos la forma de la función G, podemos suponer que se efectúan, darán por resultado una constante, que llamaremos B, de suerte que la ecuación anterior se convertirá en

$$\partial u \, \partial v \, \partial w \, \partial \omega_1 \, \partial \omega_2 \, \partial \omega_3 \quad B = \text{constante,}$$

y dividiendo por la constante B todavía podemos escribir

$$\partial u \, \partial v \, \partial w \, \partial \omega_1 \, \partial \omega_2 \, \partial \omega_3 = \text{constante.}$$

Más aun, y aquí realmente empieza la demostración de este primer problema, sabemos que la fuerza viva de cada átomo sólido entre choque y choque tiene que ser constante, porque no actúan fuerzas sobre dicho átomo y además es un átomo sólido, de modo que no hay en él energía potencial, toda la energía es cinética; luego llamando T, para abreviar, a la semi-fuerza viva

$$\frac{M}{2}\left(u^2 + v^2 + w^2 + k_1^2 \omega_1^2 + k_2^2 \omega_2^2 + k_3^2 \omega_3^2\right)$$

como ésta será constante también, será constante la expresión

$$A e^{-hT}$$

siendo dos nuevas constantes A y h, y multiplicando por esta última expresión los dos términos de la expresión precedente, resultará

$$A^{-hT}\partial u\,\partial v\,\partial w\,\partial\omega_1\,\partial\omega_2\,\partial\omega_3 = A_e^{-hT} \times \text{constante},$$

y toda vez que los dos factores del segundo miembro son constantes, es más breve escribir

$$A_e^{-hT}\partial u\,\partial v\,\partial w\,\partial\omega_1\,\partial\omega_2\,\partial\omega_3 = \text{constante}.$$

Pero el primer miembro representa, según se ha visto siempre, el número de átomos del gas que en un instante cualquiera tienen sus velocidades comprendidas en los límites expresados por

$$L = \left| \begin{array}{l} u \ldots u + \partial u \\ v \ldots v + \partial v \\ w \ldots w + \partial w \\ \omega_1 \ldots \omega_1 + \partial\omega_1 \\ \omega_2 \ldots \omega_2 + \partial\omega_2 \\ \omega_3 \ldots \omega_3 + \partial\omega_3 \end{array} \right|$$

Y como la ecuación precedente nos dice que este número es constante, el teorema queda completamente demostrado.

Hemos procurado interpretar y aclarar la demostración de Watson; pero algo más tendríamos que advertir si no nos apremiase el tiempo.

En la Conferencia próxima podremos pasar al segundo problema general.

IV.—Los poliporáceos de la flora española.

(ESTUDIO CRÍTICO Y DESCRIPTIVO DE LOS HONGOS DE ESTA FAMILIA)

(Continuación.)

POR BLAS LÁZARO E IBIZA.

TRIBU 6.ª—POLIPOREOS.

	Poros grandes redondeados o poligonales, formados por láminas anastomosadas constituyendo una reticulación	Gen. *Favolus.*
	Poros pequeños	1
1.	Tubos no adherentes entre sí, pero sí al aparato esporífero	Gen. *Fistulina.*
	Tubos adherentes entre sí y al aparato esporífero	2
2.	Sombrerillo coriáceo no barnizado	Gen. *Polyporus.*
	Sombrerillo recubierto por una capa rígida y brillante que le hace aparecer como esmaltado o barnizado	Gen. *Ganoderma.*

Gen. **FAVOLUS** Fr.

Aparato esporífero elipsoideo o redondeado en su contorno, angostado en su base en un corto pedicelo lateral; limbo casi plano, cuya cara inferior presenta láminas insertas perpendicularmente, muy espaciadas, entrecruzadas y anastomosadas formando grandes células hexagonales, que simulan un panal.

FAVOLUS EUROPÆUS (*Batsch*) *Fries.*

Sinonimia.

Agaricus Cantharellus Batsch.
Favolus flaccidus Fr.
Favolus arcularis Quel.
Hexagona Mori Fr. non Poll.

Iconografía.

Batsch. Elench. Fung., lám. 9, fig. 34.
Poll. Plant. nov., figs. 2 y 3.
Lucand, Champ. France, lám. 174.
Pat. Tabl. anal., fig. 131.
Gillet, Hymen., lám. 477.
Bresad. Fung. Trid., lám. 27.
Big. et Jacq. Champ. sup. Saona et Loire, lám. 41, fig. 2.

Descripción.—Aparato esporífero carnoso, coriáceo, delgado concoideo o arriñonado, casi plano, de cuatro a ocho centímetros en su mayor dimensión, con la cara superior de color crema, sembrada de escamitas leonadas o azafranadas y caedizas, al fin desnudo brillante y casi blanco. Cara inferior con grandes alveolos hexagonales de tres a cinco milímetros. Pie lateral, de cuatro a ocho milímetros de largo por un centímetro de grueso, pajizo o leonado, con una zona parda o negruzca en su base. Carne casi blanca, consistente y aromática. Laminillas himeniales amarillento-pálidas o leonadas, con los bordes dentados o desflecados. Esporas cilindroideas de unas trece μ de longitud.

Habitación.—Sobre los troncos y tocones de diversos árboles, especialmente de los nogales, durante el verano y el otoño. Alguna vez sobre moreras.

Area.—Hallado alguna vez en localidades de las provincias del Norte y centro de España.

Gen. **FISTULINA** *Bull.*

Aparato esporífero lingüeforme, muy carnoso con la superficie superior casi gelatinosa, sentado o a veces con leve angostamiento en la base como tendiendo a formar un pedicelo muy grueso y cortísimo. En la cara inferior existe una capa tubífera cuyos tubos se disocian fácilmente unos de otros, pero no se separan bien de los tejidos estériles. Espo-

ras ovales, algo alargadas y curvas, con la exospora sembrada de puntitos. Viven sobre los troncos de los árboles.

FISTULINA HEPATICA *(Schœff.) Fries.*

Sinonimia.

Boletus hepaticus Schœff., Batsch., Boft., Bull., Sow.
Boletus Buglossum Retz.
Buglosus quercinus Vahl.
Hypodrys hepaticus Pers.
Dendrosarcos hepaticus Paul.
Fistulina buglosoides Bull.

Iconografia.

Bull. Champ. de la France, láms. 74, 464 y 497.
Schœff. Fung. Bav., láms. 116 y 120.
Sow. Engl. Fuug., lám. 58.
Ventur. Myc. agr. Bres., lám. 36, figs. 1 y 2.
Œder. Fl. Dan., lám. 1039.
Gott Halm., Pilz. Samm., fig. 130.
Lorin. Essb. und. gift. Schwæmm, lám. 5, fig. 4.
Eloffe. Champ. com., lám. 3, fig. 7.
Badham. Escul. Fung., lám. 12, figs. 1 y 2.
Favre Guill. Champ. com., tomo I, lám. 39.
Grev. Scott crypt Fl., lám. 270.
Huss. Ill. of Brit. Myc., tomo I, lám. 65.
Krombh. Nat. albild Schwæmm., lám. 5, figs. 9 y 10 y lámina 47, figs. 1 a 12.
Leuba. Champ. com., lám. 29.
Fries. Swer. atl. Swamp., lám. 25.
Barla. Champ. prov. Nice, lám. 30, figs. 1 a 7.
Bel. Champ. du Tarn, lám. 6.
Hogg. et Jhonst. Veg. paras., lám. 7.
Britz. Hymen. Ausbg., Fist. lám. 1.
Noulet et Dass. Tr. des Champ., lám. 9.
Bolt. Hist. of Fung., lám. 79.

Roum. Crypt. ill., fig. 220.
Roze et Rich.—Atl. des Champ., lám. 52, figs. 6 a 12.
Sic. Hist. nat. Champ., lám. 54, fig. 278.
Gillet. Hymen., lám. 449.
Seyn. Fist., lám. 1 a 6.
Cordier. Champ. France, lám. 33.
Moyen. Les Champ., lám. 14, fig. 1.
Duf. Atl. Champ., lám. 64.
Rolland. Bull. Soc. Myc. Fr. (1893), lám. 4, fig. 1.
Michœl. Führ. für Pilz, tomo II, lám. 36.
Roll. Atl. des Champ., lám. 89. fig. 196.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. 38.
Boudier. Icon. Myc., tomo IV, lám. 479.
Dumée. Nouv. Atl. Champ., serie I, lám. 51.

Descripción.—Aparato esporífero muy carnoso, de cinco a doce centímetros de largo, por cinco a ocho de ancho y tres de grueso, con la superficie, en fresco, muy glutinosa y como barnizada, en forma de lengua o ensanchada y a veces semidiscoidal, rojizo y aun casi sanguíneo al principio y luego pardorojizo. Carne blanda, rojiza, con zonas o estrías blanquecinas, con sabor acídulo y olor grato, la cual por expresión deja fluir un líquido rojizo. Tubos al principio cortos; luego hasta de un centímetro de longitud, delgados, blanquecinos o amarillentos, que se enrojecen por la presión. Poros redondos de color de crema blanquecina y al fin rosados. Esporas de unas seis μ de longitud.

Habitación.—Sobre los troncos y tocones de robles y encinas durante el verano.

Area.—Las localidades españolas en que hasta hoy se ha mencionado esta curiosa especie corresponden a las regiones septentrional, central y oriental de la Península.

Observaciones.—Es una especie bastante polimorfa, pues, dejando a un lado las formas demasiado jóvenes o primordiales, como la representada por Bulliard (Champignons de la

France, lám. 497, fig. L), y las formas conídicas, como la representada por Boudier (Icones Mycológicæ, tomo I, lámina 479), obsérvase en el resto de las numerosas figuras que de esta especie han visto la luz, diferencias bastante notables. Refiérense éstas principalmente al desarrollo del pedicelo que en alguna figura aparece con una longitud de unos ocho centímetros, y que en la generalidad de las figuras es corto y en otras falta por completo, por ejemplo en la de Gillet (Hymenomycetes, lám. 449). Si he de juzgar por los ejemplares por mí observados en fresco, el pie es casi siempre corto, pero es rarísimo que falte completamente, presentando entonces los aparatos esporíferos una forma típicamente linguoidea.

La coloración por la cara superior ofrece también sus variantes, principalmente por el tono de rojizo, que en algunas figuras, sobre todo de los atlas de vulgarización, es frecuentemente de un rojo muy definido, coloración que sólo tienen los ejemplares muy jóvenes, en vez del pardo rojizo que, realmente, es el propio de sus formas adultas.

La forma de su contorno varía también bastante, desde el semióvalo alargado de los ejemplares muy jóvenes y linguoideos, a la semidiscoidal de los ejemplares sin pedicelo o a la casi redondeada, ancha, que se angosta en la base para formar el pedicelo, y que muy rara vez tiende á ser algo arriñonada en esta parte.

Gen. **POLYPORUS** *L.*

Aparato esporífero de consistencia carnosa, suberosa o coriácea, en forma de sombrerillo, sustentado por un pedicelo lateral o por lo menos muy excéntrico, generalmente sencillo. En la cara inferior del sombrerillo se insertan los tubos perpendicularmente, los cuales son bastante cortos y muy sólidamente adheridos al sombrerillo. Poros pequeños.

A.—*Aparatos esporíferos con pedicelo lateral.*

POLYPORUS SQUAMOSUS *(Batsch.) Fries.*

Sinonimia.

Boletus squamosus Batsch, Bolton, Sow.
Boletus Juglandis Schæff., Bull.
Boletus polymorphus Bull.
Polyporus Juglandis Schœff., Bull.
Polyporus polymorphus Bull.
Polyporus Ulmi Paul.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 101 y 102.
Œder. Fl. Dan., lám. 983 y 1196.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 12.
Sow. Engl. Myc., lám. 266.
Bull. Champ. de la France, lám. 9.
Sterb. Theatr. Fung., lám. 13 y 14.
Batsch. Elench. Fung., lám. 10, fig. 11.
Huss. Ill. of. Brit. Myc., tomo I, lámina 33.
Harz. Nat. albild. vorz. Pilz., lám. 32.
Bolt. Hist. of. Fung., lám. 77.
Paul. Tr. du Champ, lám. 16.
Britz. Hymen. Ausbg., V, fig. 8.
Ventur. Myc. agr. Bresc., lám. 37.
Grev. Scott. Crypt. Fl., lám. 207.
Noult. et Dass. Tr. des Champ., lám. 8.
Roze et Rich. Atl. des Champ, lám. 62, fig. 9 a 12.
Gillet. Hymen., lám. 456.
Bresad. Fung. Trid. lám. 133 (variedad).
Mass. Engl. Fung., lám. 28, fig. 1.
Roll. Atl. du Champ., lám. 90, fig. 198.
Dumée. Now. atl. Champ., serie II, lám. 47.

Descripción.—Sombrerillo grande (de quince hasta treinta y cinco centímetros), en forma de abanico muy abierto, y más o menos arriñonado en su base, carnoso y luego coriáceo, de color crema o pajizo, sembrado de escamitas fibrilosas, grandecitas, leonadas o pardas. Pedicelo muy tenaz, grueso, de tres a cuatro centímetros de longitud y otro tanto de diámetro, de color crema y con dibujo rojizo y reticulado en la parte superior, amarillento claro en la inferior, y negruzco en la base, por la que se sueldan unos pedicelos con otros, dando lugar a la formación de grupos vistosos. Carne blanca, tierna al principio, coriácea después y con olor que recuerda al de la miel. Tubos desiguales de uno a dos milímetros de largo, de color ocráceo muy débil. Poros grandes (de uno a dos milímetros) dentados en su borde, blancos y luego amarillentos u ocráceos. Espora elipsoidea, alargadas de doce a quince μ y con uno o dos poros en la exospora.

Habitación.—Sobrepuestos unos a otros en grupos, a veces numerosos sobre los troncos viejos de muy diversos árboles (sauces, fresnos, castaños, chopos, morales, arces, almeces, nogales) en el verano y otoño.

Area.—Se ha comprobado su existencia en las regiones botánicas oriental y central de nuestro país.

POLYPORUS PES-CAPRÆ *Pers.*

Sinonimia.

Polyporus tuberosus Parl.
Polyporus scobinaceus Camim.
Polyporus badius Paul.

Iconografía.

Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 14.
Ventur. Myc. agr. Bresc., lám. 12.
Eloffe. Champ. com., lám. 4, fig. 2.

Lucand. Champ. France, lám. 150.
Quelet. Champ. Vosg. Jura, lám. 17, fig. 2.
Roze et Rich. Atl. des Champ, lám. 62, fig. 5 a 8.
Gillet. Hymen., lám. 450.
Michœl. Führ. für Pilz, tomo II, lám. 34 (mala figura).
Aranz. Setas país vasco, lám. 39.
Roll. Atl. des Champ, lám. 90, fig. 199 (mala figura).

Descripción.—Sombrerillo de ocho a diez centímetros, redondeado, con la base más o menos arriñonada, con el borde ondeado o lobulado, de color pardo castaño sembrado de plaquitas pequeñas, negruzcas, levantadas por uno de sus bordes, ásperas; superficie aterciopelada. Pedicelo lateral, consistente y compacto, cilindráceo o mazudo, ni muy corto ni muy grueso, blanco y con dibujo reticulado en la parte superior, y amarillo en la base. Carne abundante, dura, frágil, blanca y sabrosa. Tubos desiguales, hasta de más de un centímetro de longitud, blanquecinos. Poros de uno a dos milímetros, con el borde denticulado, blancos o amarillentos, muy pálidos, pero que se enverdecen por la presión. Esporas esféricas o elipsoideas, de más de diez μ, con la exospora sembrada de puntuaciones.

Habitación.—En los troncos viejos y tocones de las coníferas durante el verano.

Area.—Hallado en las comarcas del Norte, Noroeste y Oeste de la Península.

Observación.—Esta especie es comestible, condición poco frecuente entre las especies de este género, que, sin ser tóxicas, en su gran mayoría no son adecuadas para la alimentación por su consistencia coriácea o fibrosa.

Las figuras que de esta especie publican los autores son incompatibles unas con otras, tan diversos son los tipos que en ellas aparecen representados. En algunas como las de Rolland (Atlas des Champignons, lám. 90, fig. 199) y Michæl (Führer für Pilzfreunde, tomo II, lám. 34), por ejemplo, apa-

recen figuras que representan sombrerillos tan redondos y pies cortos y gruesos tan próximos a la posición central que más que los *Polyporus* recuerdan las figuras de los agaricáceos, como *Lactarius* y *Russula*. Si esta fuese la forma propia de esta especie a nadie se le hubiese ocurrido llamarla *Pes-capræ*. Las copias de copias y los errores acumulados por los artistas copiantes explican la falsedad de estas imágenes.

POLYPORUS BRUMALIS *(Schœff.) Pers.*

Sinonimia.

Boletus lacteus Batsch.
Elvela pileus Schœff.
Polyporus ciliatus Fr.
Polyporus tomentosus Rostk.

Iconografía.

Œder. Fl. Dan., lám. 1297.
Gillet. Hymen., lám. 454.
Batsch. Elench. Fung., lám. 10, fig. 42, a.
Lucand. Champ. France, lám. 49.
Britz. Hymen. Ausb. V, fig. 7 a 12.
Pat. Tabl. anal., fig. 135.

Descripción.—Sombrerillo plano convexo, de contorno arriñonado, de tres a ocho centímetros de diámetro, delgado, muy coriáceo, con vello aterciopelado de color gris amarillento o pardusco en su haz, más señaladamente desarrollado en la margen que llega a ser pestañosa; al fin lampiño y amarillento claro. Pedicelo delgado de dos a tres centímetros, escamoso, lateral o sublateral, gris amarillento que palidece más tarde. Carne blanquecina no muy abundante. Tubos grisáceos, delgados, de cinco a seis milímetros de longitud. Poros pequeños, blancos, redondeados, con el borde denticulado. Espora elipsoidea, alargada, de trece a quince μ, con la exospora punteada.

Habitación.—Sobre los tocones, raíces y ramillas de muy diversos árboles, en primavera y en otoño.

Area.—En los bosques de los Pirineos y de la región septentrional.

Observaciones.—La posición del pedicelo es algo variable en esta especie, pudiendo aparecer desde francamente lateral, en el plano del limbo e inserto en la escotadura de éste, cuando la forma limbar es francamente arriñonada, hasta muy excéntrico, pero siempre marcadamente oblicuo respecto del limbo, cuando éste no es exactamente arriñonado. Lo que yo no he observado nunca en los ejemplares por mí vistos de esta especie, es la forma de *Boletus* con que le representó el ilustre micólogo francés Patouillard (Tableaux analytiques, fig. 135). En España, al menos hasta hoy, no he hallado jamás esta forma de pie normal y central.

POLYPORUS FUSCATUS *Sp. nov.*

Descripción. —Aparato esporífero semirredondeado, de cinco a seis centímetros de diámetro máximo por uno o poco más de grueso en su porción central y muy adelgazado en su borde, formando un limbo horizontal casi plano; superficie superior de color pardo, mate, con reticulación formada por arruguitas poco profundas. Pedicelo lateral, corto y ancho, de unos dos centímetros próximamente en cada una de sus dimensiones de color pardo oscuro en su parte superior y aclarándose hasta ser blanco amarillento en la base. Carne escasa, blanco amarillenta. Tubos cortos (uno a dos milímetros), anchos, amarillento blanquecinos. Cara inferior blanco amarillenta, con los poros de mediano tamaño, muy desiguales en su forma, casi todos poligonales y algo alargados, borrados en parte, sobre todo en la porción próxima al peciolo por el engrosamiento de las paredes de los tubos que llega hasta producir islotes estériles en la superficie porífera.

Habitación.—En los bosques de cupulíferas (robles y hayas especialmente) en el otoño.

Area.—Imposible de indicar por ahora fuera de Soncillo (Burgos), de donde el Sr. Estébanez y Mazón me ha enviado los ejemplares que han servido para el reconocimiento de esta especie.

POLYPORUS PICIPES *(Pers.) Fries.*

Sinonimia.

Boletus infundibaliformis Pers.
Boletus melanopus Pers.
Polyporus varius Pers. non Fr.

Iconografía.

Sow. Engl. Myc., lám. 89.
Grev. Scott. crypt. Fl., lám. 202.
Lucand. Champ. France, lám. 50.
Pers. Ic. pict. rar. Fung., lám. 4, figs. 1 y 2.
Britz. Hymen. Ausbg., V, fig. 13.
Pat. Tabl. anal., fig. 136.
Duf. Atl. Champ., lám. 48.

Descripción.—Sombrerillo aovado cuneiforme en su contorno, de cinco a ocho centímetros de diámetro, con el limbo muy deprimido hacia el peciolo, rígido, coriáceo, lampiño, con el borde ondeado y aun algo lobulado, de coloración amarillento pálida y después leonada, con el centro oscurecido y de color de castaña. Pedicelo lateral, duro y consistente, pardo amarillento u oliváceo, sembrado de puntitos o rayitas cortas y negruzcas, pruinoso y aterciopelado al principio, después lampiño. Carne dura, blanca y perfumada. Tubos cortos (de un milímetro a milímetro y medio), blanquecinos. Poros redondos blancos y luego amarillento rojizos. Espora ovoidea, de unas nueve μ, con la exospora sembrada de aguijoncitos.

Habitación.—En los tocones de os sauces y olmos, en los bosques de suelo arenoso, durante el verano.

Area.—Hállase comprobado en la región central; yo le he hallado en diversas localidades de Aragón y Castilla.

POLYPORUS QUERCÍNUS *(Krombh.) Fries.*

Sinonimia.

Polyporus suberosus Krombh.
Fomes quercinus Schrad.
Fomes suberosus Krombh.

Iconografía.

Huss. Ill of Brit. Myc., tomo I, lám. 52.
Krombh. Nat. albild. Schwæm., lám. 5, figs. 3 a 5.
Boud. Ic. Myc., tomo I, lám. 154.

Descripción.—Aparato esporífero, á veces lingüeformes o más generalmente discoideo, frecuentemente sublobulado, de unos nueve a doce centímetros de diámetro, estrechado hacia la base, formando un pie lateral, corto y grueso, con la superficie superior granulosa, borrosa, de color pardo rojizo ó azafranado, algo más pálido en la zona marginal, y sembrado de manchas rojizas. Carne blanca o apenas rosada, abundante, gruesa, blanda en fresco, muy contractil por la desecación, al fin endurecida. Tubos cortos, de un centímetro cuando más, y blanquecinos. Poros pequeños de color blanco amarillento. Esporas elipsoideas alargadas de cuatro por ocho μ, con la epispora granulosa.

Habitación.—Sobre los troncos viejos de los robles y encinas. Otoño.

Area.—Se encuentra en casi toda la Península.

POLYPORUS CALCEOLUS *Bull.*

Sinonimia.

Polyporus varius Fr. non. Pers.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 109 y lám. 110 (variedad).
Bull. Champ. de la France, lám. 360 y lám. 445, fig. 1.
Gott Halm. Pilz. Samm., fig. 123.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV. láms. 20 y 24.
Batsch. Elench. Fung., lám. 25, fig. 129.
Bolt. Hist. of. Fung., lám. 168.
Buxb. Plant. minus. cogn., Cent. V, lám. 15, fig. 2.
Ventur. Myc. agr. Bresc., lám. 57, fig. 2.
Sic. Hist. nat. Champ., lám. 59, fig. 281.
Britz. Hymen. Ausbg. V, fig. 9.
Britz. Polyp., fig. 125.
Gillet. Hymen. lám. 455.

Descripción.—Aparato esporífero redondeado en su contorno y algo lobulado, muy coriáceo, al fin duro y casi leñoso, de forma casi concoidea, de cinco a diez centímetros de diámetro, lampiño, angostado hacia el pedicelo, de color crema y luego leonado o canela con rayitas pardas. Pedicelo lateral, cilíndrico, de tres a cuatro centímetros de largo, situado en el mismo plano del limbo o sombrerillo, lampiño, de color crema y luego ocráceo en el ápice, en el resto negruzca. Carne escasa, elástica, blanca, luego ocrácea, con sabor amargo y olorosa. Tubos heterogéneos y ocráceos. Poros decurrentes, redondos, pequeños, blancos, que pasan de este color al ocráceo. Espora elipsoidea, alargada, de unas siete μ de diámetro.

Habitación.—Sobre los tocones de diversos árboles (sauces, hayas, hojaranzos) durante el verano.

Area.—Hasta hoy sólo se le ha encontrado en la región septentrional.

POLYPORUS PARVULUS *Sp. nov.*

Descripción.—Aparatos esporíferos frecuentemente reunidos en grupos poco numerosos por la soldadura de los pe-

dicelos; cada aparato mide unos veinte a veinticinco milímetros de longitud por doce a quince de anchura y siete a ocho de grueso máximo en su porción media; su contorno es ovoideo, algo espatulado por angostarse en la base para formar el pedicelo; superficie superior lisa y homogénea, de color amarillento claro con el borde pardo oscuro, casi ennegrecido. Pedicelo lateral muy corto y relativamente grueso, ennegrecido en casi toda su extensión. Carne apenas matizada de ocráceo, consistente sin ser dura, relativamente abundante en la porción central y casi nula en los bordes, que son muy agudos. Tubos cortos, del mismo color que la carne. Poros pequeños, poligonales, bastante iguales, de color semejante al de la cara superior, aunque algo más intenso.

Habitación.—En los abetales, al fin del verano.

Area.—Sólo la conozco del Pirineo central, donde entre el pueblo de Benasque y el puerto de igual nombre (Huesca) recogí hace bastantes años ejemplares que he guardado inéditos hasta la publicación de esta monografía.

B.—*Aparatos esporíferos con pedicelo muy excéntrico.*

POLYPORUS NUMMULARIUS *Bull.*

Sinonimia.

Boletus nummularius Bull., Sow.

Iconografía.

Bull. Champ. de la France, lám. 124.
Sow. Engl. Hymen., lám. 89.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 12.
Britz. Polyp., lám. 132.

Descripción. — Sombrerillo pequeñísimo (veinticinco a cuarenta milímetros), plano convexo, redondeado, rara vez mamelonado, delgado, lampiño, con la superficie superior

algo deprimida sobre la inserción del pedicelo, de coloración blanco amarillenta y homogénea al principio y después ocrácea y blanqueando a trechos. Pedicelo delgado, aproximadamente igual al diámetro del sombrerillo, flexible y después duro y consistente, pruinoso, de color pardo negruzco, que se aclara hacia el ápice, pasando a un amarillento pálido. Carne blanca. Tubos decurrentes, cortos y blanquecinos. Poros pequeños, redondos o poligonales, blancos y luego pajizos, con el borde muy finamente pestañoso. Espora elipsoidea, alargada, de siete a ocho μ.

Habitación.—En verano y otoño sobre las ramillas muertas de los sauces y hayas, especialmente en los bosques húmedos.

Area.—En las regiones septentrional y central y en la vertiente meridional de Sierra Morena, cerca de Córdoba.

POLYPORUS ELEGANS *(Bolt.) Fries.*

Sinonimia.

Boletus elegans Bull. (variedad).
Boletus lateralis Bolt.

Iconografía.

Œder. Fl. Dan., lám. 1075, fig. 1.
Bolt. Hist. of. Fung., lám. 83.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 11.
Bull. Champ. de la France, lám. 46 (variedad).
Sic. Hist. nat. Champ., lám. 55, fig. 282.
Britz. Hymen. Ausbg., V, fig. 11.
Pat. Tabl. anal., fig. 137.

Descripción.—Sombrerillo de tres a cinco centímetros de diámetro, carnoso en fresco, coriáceo o leñoso en seco, ondeado, con el borde algo sinuoso y marcadamente arrollado y la superficie superior lisa, de color amarillento ú ocráceo claro, marcadamente deprimida sobre la inserción del pecio-

lo, a veces con manchitas negruzcas cerca del borde, que pueden faltar por completo. Pedicelo muy excéntrico y aun lateral por su inserción, pero normal al limbo y nunca en el plano de éste, cilíndrico, liso, lampiño, a veces prolongado y radiciforme, blanco, que pasa, sin transición, a un bayo negruzco en su base. Carne blanca, relativamente abundante hasta cerca del borde. Tubos cortísimos. Poros muy pequeños, casi redondos, de color amarillento pálido.

Habitación. —Encuéntrase en otoño en algunos troncos viejos, especialmente en los de las hayas.

Area. —Comprobado hasta hoy en la vertiente pirenaica, en algunas localidades de la zona Norte, del Moncayo y de la Sierra Carpetana.

Observaciones—Aunque muchos autores reúnen esta especie con el *Polyporus calceolus*, en la característica de ambas se observan diferencias que se oponen a la fusión de ambas especies.

POLYPORUS LEUCOMELAS *Pers.*

Iconografía.

Fries. Ic. select. Hymen., lám. 179, fig. 1.
Britz. Hymen. Ausbg., V, fig. 6.
Gillet. Hymen., lám. 451.
Michœl. Führ., tomo III, lám. 42.
Boud. Ic. Myc., tomo I, lám. 151.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 33, E.
Dumée. Nouv. Atl. Champ., serie II, lámina 51.

Descripción. —Sombrerillo plano convexo, de unos diez centímetros de diámetro, con el margen adelgazado y agudo, ondeado y aun festonado, y la cara superior pardo negruzca, algo manchada de amarillento al principio y luego amarillenta grisácea, aterciopelada y sedosa. Pedicelo excéntrico, compacto, duro, grueso, pubescente, negruzco, de cuatro a cinco centímetros de largo, adelgazado hacia su base y

como ahumado. Carne abundante, frágil y blanca, luego algo morada o violácea y, hacia la base del pedicelo, negruzco amarillenta, con sabor ligeramente amargo. Tubos desiguales, anchos, de uno a dos milímetros de longitud, blanquecinos y luego amarillento parduscos. Poros grandes, de un milímetro de diámelro, blancos y luego grisáceos, con el borde denticulado. Espora esferoidea, de unas seis μ, con la exospora sembrada de papilas tuberculiformes.

Habitación.—En el suelo de los bosques de coníferas en las montañas durante el otoño.

Area.—Hasta hoy sólo ha sido mencionada en Cataluña.

POLYPORUS HIRTUS *Quelet.*

Iconografía.

Quelet.—Cham. Vosg. Jura, lám. 2, fig. 7.

Descripción.—Sombrerillo arriñonado o concoideo, de ocho a doce centímetros de diámetro máximo, con el margen ondeado, de color amarillento grisáceo, con tomento aterciopelado formado por pelitos sencillos o ramificados. Pedicelo grueso y corto o muy excéntrico, de color crema grisáceo y aterciopelado. Carne blanca, amarga y coriácea. Tubos desiguales, blanquecinos. Poros hexagonales, grandes, de uno a dos milímetros de diámetro, blancos y con el borde denticulado. Esporas fusiformes, de unas doce μ de longitud por seis á siete de anchura con la exospora sembrada de papilas traslúcidas.

Habitación.—Durante el veraneo en los tocones de abeto de los bosques montañosos.

Area.—Hallado hasta hoy únicamente en los abetales del Pirineo central.

Gen. **GANODERMA** *Quel.*

Sombrerillo generalmente pedicelado, coriáceo, elástico, duro y seco, cuya superficie superior aparece recubierta por una película rígida y frágil, pardo oscura o negruzca, brillante, que simula un barniz de laca. Una sola capa de tubos y estos bastante cortos. Carne coloreada. Habitan sobre troncos cortados empleados en las galerías de las minas y sobre tocones viejos de muy diversos árboles. Lo que principalmente distingue a las especies de este género es el tener la cara superior de su aparato esporífero recubierto por una capa resinoidea, parda o negruzca, frágil y más o menos brillante, que recuerda la de las maderas barnizadas con laca.

GANODERMA NITENS *(Batsch.) Quelet.*

Sinonimia.

Boletus nitens var. *crocatus* Batsch.
Boletus obliquatus Bull.
Boletus lucidus Sow.
Polyporus lucidus Krombh.
Polyporus laccatus Pers.
Fomes lucidus Fr.
Ganoderma obliquatum Bull.

Iconografía.

Œder. Fl. Dan., lám. 1253.
Sow. Engl. Fung., lám. 134.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 13.
Bull. Champ. de la France, lám. 7 y lám. 459.
Eloffe. Champ. com., lám. 3, fig. 9 (mala figura).
Battr. Fung. agr. arim., lám. 35, fig. D (variedad).
Ventur. Myc. agr. Bresc., lám. 49.
Batsch. Elench. Fung., lám. 41, fig. 225.

Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 4 figs. 22 a 24.
Grev. Scott. crypt. Fl., lám. 245.
Berkl. Outl. Brit. Fung. lám. 16, fig. 2.
Borsz. Fung. ingr., láms. 7 y 8.
Gillet. Hymen., lám. 457.
Dufour. Atl. Champ., lám. 49.
Roll. Atl. des Champ., lám. 95, fig. 202.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo III, lám. 38.
Dumeé. Nouv. Atl. Champ., serie II, lám. 50.

Descripción.—Aparato esporífero muy polimorfo, de tres a diez centímetros en su mayor dimensión, ungulado, redondeado, semirredondeado, casi sentado, a veces duro, generalmente con zonas onduladas y prominentes, alternadas con surcos más o menos concéntricos; superficie superior muy lampiña, de color pardo rojizo o negruzco y muy brillante, simulando un barniz de laca, más pálida o blancuzca en el borde. Pedicelo lateral o muy excéntrico, a veces corto, pero nunca nulo, muy desigual y nudoso, de coloraciones y brillo como la superficie superior del aparato. Carne parda, clara y zonada. Tubos muy delgados, de más de un centímetro de longitud. Poros blancos y luego grisáceos, finísimos. Espora elipsoidea, de doce a catorce μ en su diámetro mayor por nueve a diez de anchura, de color pardo claro y con la exospora sembrada de puntitos transparentes.

Habitación.—Solitarios o en grupos poco numerosos, a veces entresoldados por la base del pedicelo, sobre los troncos, cortados y viejos, de encinas y otras cupulíferas, sauces, olmos y otras especies durante el verano.

Area.—Se halla dispersa en los montes y bosques de casi todas las comarcas de la Península.

Observaciones.—Pocas especies podrán compararse a ésta por la variabilidad de sus formas y tamaños, ni por la coloración y brillantez de la capa barnizada que cubre sus pedicelos y sombrerillos.

Las formas del aparato esporífero son tan variadas que sólo después de reunir ejemplares numerosos es cuando puede intentarse hacer una clave sistemática de ellas, reuniéndolas en grupos según su mayor parecido. Formas hay en que puede decirse que no existe mas que el pedicelo, que en su parte superior aparece revestido por una capa blanquecina y estéril que no presenta poros, ni brillo, ni la coloración de la capa barnizada. Después esta parte superior empieza a oscurecerse en el centro, primera indicación de la capa barnizada que inicia así su formación; después comienza a ensancharse lateralmente este ápice del pedicelo, para dar lugar a la formación de un limbo o sombrerillo, que rara vez crece con igualdad en toda la periferia, por lo que es muy poco frecuente la forma de sombrerillo con pedicelo, central o excéntrico. Con mayor frecuencia, el sombrerillo crece únicamente hacia un lado, dando así origen a multitud de formas insimétricas, que son las más frecuentes. En unos casos toma el limbo la forma redondeada, en otros recuerda la de un abanico casi abierto, la de un riñón, la de una pezuña, y aun en algún caso, invirtiéndose su posición, la de un casco lateralmente soldado con el pedicelo.

El tamaño de los aparatos esporíferos varía también extraordinariamente, pues los hay que no pasan de veinticinco milímetros de diámetro, otros de tres o cuatro centímetros, otros de cuatro por seis, algunos de ocho por once centímetros y en alguno, aunque esto ya es poco frecuente, hemos medido nueve por trece; su grosor oscila entre dos y cuatro centímetros. La longitud del pedicelo es igualmente muy variable, desde dos centímetros, que es el más corto que hemos podido observar, hasta 13 centímetros de altura. Igualmente el diámetro de este órgano cambia desde poco más de un centímetro hasta cuatro centímetros, así como su sección es rara vez del todo circular, por las nudosidade y desigualdades que presenta, siendo en algunos tan apla-

nado que la sección es elíptica con el diámetro mayor, doble largo que el menor.

En cuanto a la coloración y brillo de la capa barnizada hay también no pocas diferencias. Existe esta capa revistiendo la cara superior del aparato esporífero, excepto una zona marginal de amplitud muy variable y reviste igualmente al pedicelo, excepto a veces el ápice en los aparatos que aún no han adquirido completo desarrollo. En unos es verdaderamente negro y muy brillante, en otros pardo rojizo y algunos de color del tabaco oscuro, apareciendo en ciertos ejemplares poco brillante y aun en algunos enteramente mate.

En cuanto a las variantes morfológicas, con arreglo a mi propia observación, propongo su agrupación en ocho formas diferentes, que reseño a continuación, citando algunas figuras típicas y mencionando las localidades españolas en que he hallado cada una.

A. Forma **Boletoides:** con sombrerillo grueso, bastante regular, casi hemisférico y zona marginal clara bastante angosta, pie central o apenas excéntrico, de mediana longitud. No la hallo figurada en los libros. Los ejemplares que poseo proceden de Buitrago (Madrid), recogidos por el Sr. Fernández del Pozo, y de las cercanías de Gerona, recogido por el distinguido naturalista D. Manuel Cazurro.

B. Forma **dimidiata:** con pie más bien largo y algo tortuoso y sombrerillo pequeño o mediano cuando más, enteramente ladeado, de contorno oval o casi semicircular. (*Dufour*, Atlas de Champignon, lám. 49, fig. 116; *Gillet*, Hymenomycetes, lám. 457, las dos figuras de la izquierda; *Bulliard*, Champignons de la France, lám. 7, figuras A y C y lám. 459, figuras D y E). Es forma más común que la anterior y la he visto en Aranda de Moncayo (Zaragoza), Baides (Guadalajara), Méntrida (Madrid), Casa de Campo, Dehesa de la Villa y El Pardo (Madrid) y en Despeñaperros (ya dentro del término de Santa Elena, en la provincia de Jaén).

C. Forma **flabellata:** pedicelo largo y robusto y sombrerillo grande, en forma de abanico abierto *(Bulliard*, Champ. de la France, lám. 7, fig. B y lám. 459, fig. G; *Dumée*, Nouvelle Atlas, serie II, lám. 50; *Michœl*, Führ ver fúr Pilzfreund, tomo III, lám. 38). A esta forma corresponden los ejemplares recogidos por el Sr. Rodríguez López Neyra en Montejo de la Sierra (Madrid) y por mí en San Ildefonso (Segovia) y en el somontano del Moncayo (Zaragoza).

D. Forma **phalloides:** caracterizada por su pie erguido, grueso y alto, terminado en un sombrerillo casi nulo. Los ejemplares más típicos que poseo fueron hallados junto á la carretera de El Pardo (Madrid) por el profesor D. Manuel Rodríguez López Neyra, y yo la recogí hace bastantes años en dos localidades de la provincia de Zaragoza: Monasterio de Piedra y Aranda de Moncayo.

E. Forma **fomoides:** fácil de reconocer por su pie muy corto (dos centímetros) y sombrerillo muy grueso y en forma de pezuña *(Bulliard*, Champ. de la France, lám. 459, figura L). Sólo he recogido esta forma en los montes cercanos a Graus (Huesca) en la cuenca del Esera.

F. Forma **gracilis:** pedicelo muy largo y estrecho, sombrerillo pequeño, lateral y en forma de casco. No he visto esta forma dibujada ni mencionada en ninguna obra, acaso es la primera vez que se observa. La recogió en las cercanías de Gerona el antes mencionado Sr. Cazurro y Ruiz, á quien debo algunos curiosos ejemplares.

G. Forma **longipes:** pedicelo central largo, erguido y robusto, sosteniendo un sombrerillo muy pequeño, redondeado, con margen blanca y amplísima *(Bulliard*, Champ. de la France, lám. 459, fig. C; *Gillet*, Hymenomycetes, lám. 457 figura de la derecha). Forma que debe ser rara en España pues solamente la he hallado una vez en el monte de Baides (Guadalajara).

H. Forma **ramosa:** muy caracterizada porque el pedicelo, erguido y robusto, se divide en la parte superior, termi-

nándose las ramas en sombrerillos laterales pequeñísimos o rudimentarios. *(Bulliard,* Champ. de la France, lám. 459, figura B; *Rolland*, Atlas des Champignons, lám. 95, fig. A). Debo hacer constar que ninguno de los ejemplares por mí recogidos, ni los sometidos a mi estudio por otros recolectores correspondían a esta forma; no puedo, por consiguiente, afirmar su existencia en la Península.

GANODERMA CARNOSUM (Pers.) *Patouillard.*

Sinonimia.

Fomes carnosus Pers.

Descripción.—Sombrerillo sentado, semiorbicular, gruesecito, giboso, de ocho a diez centímetros de diámetro máximo, con la superficie superior marcada por uno o dos surcos concéntricos y barnizado por una cutícula lampiña, delgada y muy adherida, de color castaño oscuro muy brillante y lisa; margen blanquecina, gruesa y jugosa en fresco y contraída y córnea en seco. Carne gruesa, de unos dos centímetros de espesor, fibrosa, blanda, de color leonado, más pálida bajo la cutícula. Tubos de ocho a diez milímetros de longitud, pardos y que no llegan hasta el borde. Poros pequeños, casi redondos, leonados o parduscos. Esporas elipsoideas, pardo claras, de unas doce μ por seis a ocho.

Habitación.—Sobre los troncos de los abetos en los bosques montañosos durante el otoño.

Area.—Abetales del Pirineo Aragonés.

GANODERMA AUSTRALE (Fries.) *Quelet.*

Sinonimia.

Fomes australis Fr.
Polyporus australis Sace.

Iconografía.

Aparatos esporíferos sentados, semirredondeados en su

contorno, hasta de unos dos decímetros, convexos por la cara superior, en la que aparecen ondulaciones y eminencias redondeadas y tuberiformes, formando surcos concéntricos muy marcados, con la superficie muy lampiña, incrustada como de un barniz bayo o pardo, algo brillante. Carne muy intensamente coloreada, pardo oscura o parda rojiza. Tubos cortos, á veces estratificados, muy estrechos y del mismo color pardusco que la carne. Poros pequeños y bastante iguales, blanquecinos al principio, pero que luego van oscureciéndose gradualmente hasta adquirir una coloración ocrácea. Esporas coloreadas de amarillo pardusco y de diez a doce μ en su mayor dimensión.

Habitación.—Hállase en otoño sobre troncos de especies muy diversas. En Asturias alguna vez sobre las hayas.

Area.—Observada en la región septentrional y vertiente Sur de los Pirineos.

GANODERMA OSTREATUM *Sp. nov.*

Descripción. — Aparatos esporíferos de cuatro a siete centímetros por dos y medio de grueso, en su mayor dimensión, de forma concoidea, que recuerda las valvas de las ostras, sostenidos por un pedicelo corto, de dos a tres centímetros, con la superficie superior adornada por numerosos surcos concéntricos poco profundos y aproximados, que apenas se indican en los individuos jóvenes; la capa barnizada, de color bayo rojizo, es uniforme, muy brillante en algunas partes, especialmente en los pedicelos y en algunos repliegues, y cubre todo el haz, los bordes del envés y todo el pedicelo. Este aparece también con surcos o angostamientos transversos que le hacen aparecer como formado por diversas porciones soldadas, especialmente en su unión con el aparato esporífero. Carne dura y fibrosa, no muy abundante, de color pardo muy claro. Tubos cortísimos, en una sola capa. Poros redondeados finísimos, de lo más pequeño que existe dentro de la familia, formando un

área pardo ocrácea, clara, que ocupa casi todo el envés; existen en ella algunos puntos que aparecen barnizados, y alrededor de ellos los poros son mucho más pálidos y no llegan a abrirse. Esporas elipsoideas, de once a doce μ en su diámetro mayor.

Habitación.—Sobre los troncos de cupulíferas empleados para la entibación en algunas minas.

Area.—No es fácil de fijar ésta en una especie que hasta hoy sólo conozco por los ejemplares procedentes de las minas de Linares (Jaén). Poseo también un ejemplar recogido en la base del Monseny por el Sr. Cazurro.

Observaciones.—Debo los primeros ejemplares de esta especie a una amable atención del Sr. D. Antonio Casares Gil, al que se los procuró D. Eugenio Montero Villegas, quien acaba de pasar unos días en las minas de Linares. Conocedor el Sr. Casares de que yo preparaba un estudio de los poliporáceos de España, me hizo donación de los ejemplares, que desde luego me llamaron poderosamente la atención.

Su estudio me entretuvo bastante tiempo; pero no me cabe duda alguna respecto de su determinación. No puedo referirlos al género *Fomes*, por la existencia en ellos de un pedicelo indiscutible, ni tampoco por su forma, tan diversa de la ungulada y sus variantes, que son las típicas del género *Fomes*. Mayor afinidad tienen con lo que, con el sentido más restringido y propio, podemos entender hoy como *Polyporus;* pero el revestimiento laccaceo, tan característico, que distingue de éstos los *Ganoderma*, nos lleva sin vacilación a este último género. Dentro de él no podemos referirle a ninguna de las especies, hasta hoy descritas en este género, por lo que no hemos visto otra solución que describirlos como correspondientes a una nueva especie.

Pero antes, y queriendo asegurarme respecto a la procedencia de tan curiosos ejemplares y aun procurarme otros, si era posible, me dirigí a D. Julio Montes y Fuentes, ilus-

trado farmacéutico y profesor de la Escuela de Artes e Industrias, de Linares, con quien, desde sus tiempos de escolar, mantengo afectuosa relación. Dicho señor, con diligencia y actividad loables, realizó gestiones, cuyo resultado me trasmitió, completando así mi información. En efecto, los ejemplares aportados por el Sr. Montero Villegas procedían de la mina «El Mimbre», de Linares, y le fueron donados, a título de curiosidad, por el Sr. Schemer, quien aún conservaba otros ejemplares, pero de los cuales no quería desprenderse ni aun para el objeto de estudiarlos.

Averiguó el Sr. Montes que, hallándose por entonces inundada la mencionada mina «El Mimbre», en otra llamada «El Centenillo», de La Carolina, en la misma provincia, se hallaba el mismo hongo sobre los troncos de encina empleados para el cimbrado de las galerías, y, tras de nuevas gestiones, me procuró una colección de excelentes ejemplares, procedentes de dicha mina, los cuales me han servido para ultimar este estudio. Gracias a su inteligente concurso he tenido datos seguros sobre las variantes morfológicas y la vida sobre los troncos de las encinas de este curioso hongo.

Por cierto que, aunque estos ejemplares proceden todos de troncos empleados en las galerías de las minas, ésta no parece condición precisa para la existencia de estos hongos, pues poseo también un pequeño ejemplar de la misma especie, hallado también sobre troncos de encina, pero al aire libre, en Monseny, y que debo al ilustrado naturalista señor Cazurro.

Hay entre los ejemplares por mí reunidos uno, cuya forma singular nos autoriza a distinguirle como variedad. Es el que en la lámina correspondiente aparece designado con la letra C.

Variedad **hemicycla:** que difiere del tipo por la forma aplanada y contorno casi semicircular de sus aparatos esporíferos, colocados casi simétricamente respecto del pedi-

celo, y por los surcos concéntricos apenas esbozados. Procede de la misma localidad que los ejemplares típicos.

Tribu 7.ª — Boleteos.

Sombrerillo embudado o umbilicado en la cara superior.....	Con los poros iguales o casi iguales.....	Gen. *Pelloporus.*
	Con los poros marcadamente desiguales y aun laberintiformes.....	Gen. *Heteroporus.*
Sombrerillo no cóncavo en su haz.....		1
1.	Pedicelo con anillo o velo manifiesto ...	Gen. *Peplopus.*
	Pedicelo sin anillo.....	2
2.	Sombrerillo y pedicelo carnosos; tubos blandos, y que se desprenden del sombrerillo con gran facilidad.....	Gen. *Boletus.*
	Pedicelo fibroso; tubos muy adheridos al sombrerillo.....	Gen. *Strobilomyces.*

Gen. **PELLOPORUS** *Quelet.*

Sombrerillo delgado, casi circular, marcadamente deprimido en su centro, casi siempre en forma de embudo; pie central fibroso-suberoso; carne escasa, y generalmente más o menos coloreada; tubos cortos e iguales; poros redondeados o poligonales, al fin leonados o parduscos.—Especies perennes y propias de suelos ricos en restos vegetales.

A.— *Cara superior del sombrerillo tomentosa, sedosa o aterciopelada.*

PELLOPORUS TOMENTOSUS *(Rostk.) Quelet.*

Sinonimia.

Polyporus rufescens Rostk.
Polyporus tomentosus Fr.
Polyporus Kalchbrenneri Fr.

Iconografía.

Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 4, fig. 7.
Britz. Hymen. Ausbg., V. fig. 66.
Britz. Polyp., fig. 141.

Descripción. — Sombrerillo delgado, convexo por el haz, embudado, giboso en su centro, de unos diez centímetros de diámetro, con el margen adelgazado y la superficie recubierta de tomento fino y ostentando coloraciones que varían desde el tono amarillento al canela algo rojizo. Pedicelo corto, leonado, esponjoso y con la superficie tomentosa. Carne pardo-clara, casi ocrácea. Tubos cortos e iguales, leonados. Poros pardo-rojizos con pruina grisácea, cambiantes. Espora elipsoidea, alargada, de nueve-diez μ.

Habitación. — Bosques de coníferas en las montañas.

Area. — Hallado hasta hoy únicamente en los montes pirenaicos y en alguna localidad del Oeste. Probable en los Pirineos cantábricos.

PELLOPORUS TUBARIUS *Quel.*

Sinonimia.

Polyporus tubarius Quelet.
Polyporus lentus B. et K.

Iconografía.

Quel et Lebr. Champ. Norm., lám. 3, fig. 12.

Descripción. — Sombrerillo convexo, de unos dos centímetros, carnoso, delgado, umbilicado, después en forma de embudo prolongado (o trompetilla), de color amarillento claro, revestido de tomento grisáceo y adelgazado hacia la base, con el borde pestañoso o desflecado. Pedicelo flexible algodonoso, de cuatro a cinco centímetros de longitud, ocráceo y luego rojizo. Carne escasísima esponjosa o coriácea, blanquecina. Tubos decurrentes, muy delgados, blanquecinos. Poros poligonales, blancos y luego pajizos, con

los bordes denticulados. Esporas elipsoideas, de ocho a nueve μ, con la exospora punteada.

Habitación.—Entre las ramillas y restos en el suelo de los brezales; en el otoño.

Area.—Hallada únicamente en las vertientes de los Pirineos.

PELLOPORUS PERENNIS *(L.) Quel.*

Sinonimia.

Boletus perennis L.
Boletus subtomentosus Bolt. non Fries.
Boletus coriaceus Bull.
Polyporus perennis Fr.
Polyporus coriaceus Schæff.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 125.
Rostk. Deutsch. Fl.; tomo IV, lám. 6.
Sow. Engl. Fung., lám. 192.
Œder. Fl. Dan., lám. 1075.
Bull. Champ. de la France, lám. 28 y lám. 449, fig. 2.
Bolt. Hist. of Fung., lám. 87.
Huss. Ill. of Brit. Myc., tomo I, lám. 51.
Gott Halm. Pilz. Samm., lám. 122.
Britz. Hymen. Ausbg., V, fig. 4.
Quelet. Champ. Vosg. Jura, lám. 17, fig. 3.
Duf. Atl. Champ., lám. 49.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo II, lám. 30.
Roll. Atl. des Champ., lám. 89, fig. 197.
Mig. Kry. pt. Fl. tomo III, lám. I, 34, B. figs. 3 y 4.
Dumeé. Nouv. Atl. Champ., serie II, lám. 51.

Descripción.—Sombrerillo a veces en grupos, de tres a ocho centímetros de diámetro, en forma de taza cuando joven, luego plano y deprimido en su centro o hasta embu-

dado en forma de copa, delgado, flexible y coriáceo, cuya coloración general puede ser amarillenta, parda o pardo-rojiza, marcadamente oscurecida en su centro, ornada de zonas concéntricas estrechas y más oscuras que el fondo general, y ocrácea en su zona periférica; la superficie es pubescente o finamente vellosa, y el borde entero o franjeado; pedicelo algo tuberoso en su base, amarillento-ocráceo, después leonado, fibroso y resistente, de dos a tres centímetros de alto, con la superficie aterciopelada. Carne parda, algo amarillenta, fibroso-coriácea y sedosa. Tubos decurrentes, de color leonado muy claro. Poros muy pequeños e irregulares, redondeados y blanco grisáceos, después angulosos, desgarrados en sus bordes y pardos. Espora elipsoidea, de ocho a nueve μ.

Habitación.—En los montes y bosques durante el verano, especialmente en las soleras donde se hizo carbón.

Area.—Regiones septentrional, occidental y central.

PELLOPORUS FIMBRIATUS *(Bull.) Quelet.*

Sinonimia.

Boletus fimbriatus Bull.
Polyporus pictus Schulz.

Iconografía.

Bull. Champ. de la France, lam. 254.
Mich. Comm. Myc. Ital., lám. 70, fig. 9.

Descripción.—Sombrerillo plano, cóncavo, de dos a cuatro centímetros de diámetro, umbilicado en su centro, muy delgado y con el borde erizado o pestañoso; superficie de color pardo claro, levemente rojizo, cubierta de pelitos sedosos al principio, luego brillantes, con zonas concéntricas más o menos marcadas. Pedicelo delgado, del mismo color que el sombrerillo, encorvado casi siempre en su base, áspero y pubescente. Carne pardo-ocrácea, acorchada, y que

se arrolla en copitos al cortarla. Tubos de un milímetro de longitud, del mismo color. Poros alveolados ocráceos, más tarde dilatados, hasta de medio milímetro o más de diámetro y pardos, con el borde cortamente pestañoso. Espora elipsoidea, de unas cinco μ, con la exospora sembrada de puntuaciones.

Habitación.—Orillas de los caminos y en los bosques de suelo arenoso, durante el estío.

Area.— Citada únicamente en las provincias vascongadas.

B.—*Cara superior del sombrerillo lampiña o pruinosa.*

PELLOPORUS XYLOPUS (*Rostk.*) *Quel.*

Sinonimia.

Polyporus xylopus Rostk.

Iconografía.

Rostk. Deutsch. Fl., tom. IV, lám. 10.

Descripción.—Sombrerillo de diez a quince milímetros de diámetro, medianamente grueso, orbicular, carnoso, casi coriáceo, con la superficie superior lampiña y de un color rojizo pardusco. Pedicelo grueso, hueco, de tres a cuatro centímetros de altura, ventrudo en la base, también pardo rojizo, que se va oscureciendo hacia la parte inferior, radidicante en la base, lampiño y mazudo. Carne leonada en el pedicelo, y rosado-pálida en el sombrerillo. Tubos muy cortos, todos semejantes, blancuzcos y casi decurrentes. Poros decurrentes, pequeños, angulosos, de color bayo o pardusco claro. Esporas elipsoideas, de ocho a diez μ.

Habitación. — Aparece en los suelos de los bosques de coníferas situados en las montañas, y durante el otoño.

Area.—Conocida únicamente de los Pirineos.

Observación.— Es considerado actualmente como el estado joven del *Boletus rubescens*, Fr., especie que hasta ahora no ha sido indicada en España.

PELLOPORUS MELANOPUS *(Persoon). Láz.*

Sinonimia.

Polyporus melanopus Swartz.
Polyporus infundibuliformis Pers.
Polyporus flavescens Rostk.

Iconografía.

Britz. Hymen. Ausbg., V, fig. 15.
Rostk. Deutsch. Fl., lám. 4 y lám. 28, fig. 23.

Descripción.—Sombrerillo convexo, umbilicado, que más tarde llega a adoptar la forma de un embudo, de tres a diez centímetros de diámetro, delgado, pruinoso, y cuya coloración en su cara superior varía de amarillento claro a gris pardusco. Pedicelo mayor que el diámetro del sombrerillo, delgado, ensanchado en la parte superior, de color pardo oscuro o negruzco en la base, y más claro hacia los poros, con la superficie finamente aterciopelada. Carne blanquecina, relativamente abundante, que se arrolla en copitos al cortarla, blanda y olorosa. Tubos decurrentes, cortísimos, blanquecinos. Poros pequeños y blancos, finamente pestañosos en sus bordes. Esporas de unas ocho μ, elipsoideas alargadas, con la exospora sembrada de papilas.

Habitación.—Sobre raíces y ramillas enterradas en el *humus* de los bosques montañosos, en el verano.

Area.—En la región septentrional.

PELLOPORUS PARVULUS *Nov. sp.*

Descripción.—Aparatos esporíferos muy pequeños, pues su talla total (incluyendo el pedicelo) no pasa de tres centímetros; sombrerillo siempre embudado, y tan cerrado, que

su ángulo de abertura en la base no pasa de 45°; el diámetro en la boca del embudo oscila entre dos y tres centímetros; la superficie superior (la interna del embudo) es lampiña, mate y como empolvada, de color homogéneamente ocráceo, sin zonas, pero con finas arrugas radiantes, que en la garganta del embudo suelen formar algunos pliegues muy acusados; el borde del embudo siempre del mismo color, aparece algo ondulado, y aunque presenta alguna sinuosidad y aun alguna hendidura, nunca está desflecado, pudiendo presentar, a lo sumo, levísima denticulación; la cara externa del embudo, o sea la porífera, presenta poros muy pequeños, poligonales, de color ocráceo, más pálido que el del haz, abundantes en la parte inferior del embudo, y ascendiendo van siendo cada vez menos marcados y más espaciados, hasta el punto de faltar por completo en el tercio superior, cuya superficie es, por tanto, estéril. Pedicelo corto, de doce a quince milímetros, muy delgado, con un engrosamiento tuberiforme en su base. Carne casi nula y pardo-ocrácea.

Habitación. — En los montes y bosques, único dato que poseo acerca de la vida de esta especie.

Area.—Sólo puedo citarla de Monseny, de donde me envió numerosos ejemplares D. Manuel Cazurro.

Gen. **HETEROPORUS** *Nov. gen.*

Sombrerillo de tamaño variable y contorno redondeado y generalmente delgado, en muchos deprimido en su centro y aun embudado. Pedicelo central o apenas excéntrico, fibroso suberoso; carne generalmente coloreada. Tubos cortos desiguales. Poros nunca muy pequeños, marcadamente desiguales, llegando hasta ser laberintiformes en algunas especies. Estas son perennes y propias de suelos abundantemente dotados de restos vegetales, o sobre leños en descomposición muy avanzada.

HETEROPORUS BIENNIS *(Bull.) Láz.*

Sinonimia.

Boletus biennis Bull.
Dædalea rufescens Pers.
Polyporus biennis Fr.
Polyporus heteroporus Fr.

Iconografía.

Bull. Champ. de la France, lám. 449, fig, 1.
Gillet. Hymen., lám. 476.

Descripción.—Aparato esporífero en forma de embudo o de copa, rara vez abierto lateralmente, con el contorno concoideo o relativamente grueso, con la superficie superior tomentosa y de color rosado sucio o rojizo que palidece hacia los bordes hasta originar una zona marginal blanca. Carne blanca y coriácea, esponjosa, con olor agradable. Pedicelo en ocasiones muy corto, a veces truncado oblicuamente, o sosteniendo dos aparatos esporíferos, vellosa y de color ocráceo o leonado claro. Tubos decurrentes, bastante sueltos, de un centímetro de longitud, próximamente y de color ocráceo pálido. Poros pequeños, sinuosos o laberintiformes y que concluyen por dividirse en laminillas blancas al principio y luego más o menos rosadas, siempre pruinosas. Esporas elipsoideas, de unas seis μ de diámetro y con la exospora sembrada de puntitos transparentes.

Habitación.—Se halla durante el verano sobre los troncos y raíces gruesas y poco profundas, formando grupos con frecuencia, en los lugares húmedos de los bosques.

Area.—Sólo aparece comprobada esta especie en contadas localidades del Pirineo y de los lugares montuosos de Asturias.

(Continuará.)

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NUMERO

PÁGS.

Constitución de la Academia en 1.º de Julio de 1916.. 5

I.—Conferencias sobre Física matemática. Teoría cinemática de los gases (primera parte), por *José Echegaray*. Conferencia décimaséptima.. 11

II.—Conferencias sobre Física matemática. Teoría cinemática de los gases (primera parte), por *José Echegaray*. Conferencia décimaoctava.... 39

III.—Conferencia sobre Física matemática. Teoría cinemática de los gases (segunda parte), por *José Echegaray*. Conferencia décimanovena 61

IV.—Los poliporáceos de la flora española (estudio crítico y descriptivo de los hongos de esta familia) (continuación), por *Blas Lázaro é Ibiza*..... 87

La subscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 12 pesetas en España y 12 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, núm. 26, Madrid.

Precio de este cuaderno 1,50 pesetas.

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV.—NÚMERO 4.
OCTUBRE DE 1916

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA RENACIMIENTO
CALLE DE SAN MARCOS, 42.
1916

ADVERTENCIA

Los originales para la Revista de la Academia se han de entregar completos, en la Secretaría de la Corporación, antes del día 20 de cada mes, pues de otro modo quedará su publicación para el mes siguiente.

DON JOSÉ ECHEGARAY

POR JOSÉ RODRÍGUEZ MOURELO

Al pretender estudiar, en el presente ensayo, el aspecto científico de la vida de un gran español, que ha trabajado sin descanso y en las más variadas cosas durante los dilatados años que alcanzó, sin que ni su ánimo ni sus entusiasmos decayeran un punto, viene a la memoria una sentencia, no por repetida menos aplicable al caso. «No moriré del todo», pudo también decir D. José Echegaray al dejar esta vida; algo queda mío, y quedará para siempre. Y este algo, mejor acaso que su Teatro, que sus libros, que el resplandor de su ciencia y de su gloria, que sus lecciones soberanas y sus maravillosas intuiciones, es por ventura su ejemplo. Porque esto ha sido, más que nada, D. José Echegaray, un ejemplo vivo y activo, con vida de trabajo y actividad incansable e insaciable, ejemplo de inteligencia superior que todo lo abarcaba, de extraordinario y variado saber y de una fuerza y vigor que los años no fueron ni pudieron ser parte a rendirla. No morirá del todo, porque su labor, la pertínaz labor de muchos años, quedará viva y será ejemplo para todos, perdurará a través del tiempo y se recordará conforme recordamos las hazañas de los héroes y los grandes descubrimientos de los sabios.

Muchos, distintos y variados son los aspectos que ofrece la personalidad de D. José Echegaray, tanto que bien pudiera decirse que no fué, realmente, una sola personalidad,

sino más bien el resultado de la perfecta y armónica conjunción de varias personalidades, que en no pocas manifestaciones dijéranse antitéticas y contradictorias. Que no es frecuente, ni mucho menos, ver que un hombre se distinga notablemente en los campos de la Matemática y de la Física, resulte economista de mucha cuantía y sea, al mismo tiempo, poeta dramático de tantos bríos y alientos tan poderosos, que llegue a crear todo un Teatro y que, como grande y excelso poeta, le sea adjudicada la mayor distinción del premio Nobel. Por eso es singularmente difícil trazar una semblanza completa de hombre tan extraordinario, cuyas energías parecen acrecentarse con la edad, lejos de experimentar el menoscabo que se juzga natural.

Bien será advertir, desde el comienzo, que no es mi ánimo analizar al por menor la obra científica, tan copiosa y variada, de D. José Echegaray, en sus diferentes aspectos, tarea que habrán de llevar a cabo, sin duda, otros más avisados y competentes. Sin embargo, algo he de decir tocante al particular que tenga cierta novedad, y, además, cumplo un deber de gratitud consagrando este homenaje al Maestro y al amigo cariñoso, a quien soy deudor de los mejores y más sanos consejos para la vida, de sincero afecto, nunca atenuado, y de enseñanzas admirables. Su ejemplo, siempre su ejemplo, es el que ha realizado, respecto de la cultura científica individual y de la colectiva, la grande y nunca bastante ponderada obra de estimular los estudios científicos y de extender, en España, el gusto y la afición por las Ciencias Matemáticas y Físicas, que fueron siempre sus amores y sus entusiasmos. Y porque tanto las amaba y tanto sabía de ellas, y había apreciado como nadie su importancia y trascendencia en todos los órdenes de la vida, es por lo que quiso a todos hacer partícipes y se consagró a esta grande y patriótica labor de la divulgación de la Ciencia, poniendo al servicio de semejante obra su saber, tan vasto y sólido, su cultura extensísima, su fantasía crea-

dora y sus dotes de escritor admirable. Todo fué para esta obra patriótica de divulgación científica.

Nunca será ella bastante apreciada en sus consecuencias ni se verá, conforme es debido, su principal característica, que señala otra del propio D. José Echegaray. Quiero hablar de que tal divulgación es una gran enseñanza, que marca la condición de Maestro y de Maestro clarísimo, atrayente, admirable que era; lo mismo en la cátedra, explicando los más elevados y abstrusos conceptos de la Física Matemática, que en el periódico diario, poniendo al alcance de todo el mundo, en una columna de prosa entusiasta, la idea fundamental de las funciones abelianas o la invención del fonógrafo. En una y otra cosa resplandecían las cualidades del gran Maestro, la claridad de la exposición, seguro indicio de la enorme claridad de su entendimiento, y la sencillez con que sabía presentar los más difíciles conceptos, que sencillamente, y como si no le costase el menor esfuerzo intelectual, lograba apropiarse. Siempre se ve esto mismo, aun en aquellos casos en que los temas desarrollados son por su naturaleza difíciles, como las teorías de Galois.

Como ejemplo de una voluntad consagrada al trabajo, y también como representación de una época y de una tendencia, es menester considerar a Echegaray en su aspecto científico, y ver de pasada cómo en sus determinaciones y en las direcciones de su pensamiento ha influído particularmente el medio; y es de modo que bien puede decirse que el medio ha sido el colaborador constante, casi indispensable, de su obra. Quizá obedeciendo a sus influencias, tanto como a especiales impulsos de patriotismo, que ayudaron en gran medida a su temperamento esencialmente artístico, es por lo que D. José Echegaray, que en otras condiciones hubiera sido, sin duda alguna, un investigador de primer orden, distrajo su pensamiento, encaminado, acaso por puro Arte, hacia los hermosos e inexplorados campos de las ele-

vadas indagaciones de la Matemática y de la Física, sus predilectos amores, y los repartió en asuntos más variados y más humildes, en la enseñanza y en la divulgación de la Ciencia, en cuyas labores por nadie entre nosotros ha sido igualado.

Olvídase, con dolorosa frecuencia, el elevado significado de semejantes trabajos, y no se quiere ver que sin ellos no sería posible el actual estado de cosas, el despertar a la vida de la ciencia, los comienzos de la investigación científica personal y el haber adquirido ya con ella cierta personalidad, de que colectivamente carecíamos cuando Echegaray comenzó a enseñar y a escribir de Ciencia. Y es menester recordar, sobre todo para agradecérselo muchísimo, que en su cátedra de la Escuela de Ingenieros de Caminos es donde se expusieron y explicaron metódicamente, por vez primera en España, las doctrinas modernas de las Matemáticas, y que sus artículos científicos, los primeros coleccionados bajo el título de *Teorías Modernas de la Física*, fueron, para la generalidad de los españoles, el primer aprendizaje, cuando no la primera noticia, del grandísimo y no igualado progreso de las ciencias experimentales y de sus mayores doctrinas en el siglo XIX. Esta obra patriótica de Echegaray, tan dilatada y copiosa, que alcanzó hasta los últimos días de su vida, es una muestra, en primer término, de su gran patriotismo, y después de sus nunca enfriados entusiasmos por aquellas ciencias que tanto hicieron progresar el mundo. Además, en conjunto y en pormenores, los artículos científicos, tanto como las lecciones de la cátedra, forman un cuerpo de enseñanza admirable y han contribuído a la cultura y a la ilustración de todos.

De la coexistencia de las variadas, y al parecer nada relacionadas personalidades que en D. José Echegaray eran notadas, todas en un admirable grado de ponderación y desenvolvimiento, puede formarse idea si atendemos a que su inteligencia era predominantemente artística y poseía la su-

perior cualidad de sentir la belleza de las cosas naturales y de las cosas científicas como las más admirables y no igualadas obras de Arte. Así, por puro y acendrado sentimiento se dió al estudio de la Matemática y de la Física, a la manera de un artista eminente, que es como deben sentir los verdaderos científicos, en la más general acepción del concepto. Ocurre pensarlo de esta manera comparando la obra científica de Echegaray y su abundante obra dramática, no en el pormenor, trayendo a cuento un mal verso o una imagen poco apropiada, sino en lo interno y sustancial. Y ello es de suerte, que si la Academia de Estocolmo pudo decir que le era otorgado el premio Nobel, por haber creado él solo y sostenido todo un Teatro, presiéntese que otra tan elevada distinción le hubiera sido otorgada, respecto de su obra científica, si allá en los comienzos, y de permitirlo el medio en que vivía, hubiese consagrado su inteligencia y su actividad a aquellas ramas del saber positivo que tanto amaba.

Pudiera tratarse largamente de si la fantasía y la imaginación son facultades necesarias al hombre de Ciencia, si su ayuda es de alguna eficacia para la investigación y si el sentimiento artístico tiene alguna concomitancia con esta gran labor. Acerca de semejantes cuestiones, tan interesantes, que se relacionan muchísimo con el modo de ser y las modalidades del entendimiento, cual no otro claro, de D. José Echegaray, como no puedo de momento abordarlas, me remito a las doctrinas que Poincaré ha expuesto bajo el título de *Ciencia y Método,* y a las contenidas en el discurso inaugural de la Asociación Británica para el Progreso de las Ciencias, pronunciado en Manchester, por el profesor Arturo Schuster, el día 7 de septiembre de 1916. En realidad, todas las concepciones geniales, en el orden de la Ciencia, tienen mucho de artísticas, y la propia investigación es un arte muy exquisito y refinado. En el sentir de Poincaré, que muchos comparten, el hombre de Ciencia lo es principal-

mente por sentimiento, porque acierta a sentir una belleza superior en la Ciencia, y su inteligencia está adecuada para indagarla y descubrirla.

Es en Echegaray lo primero y predominante el artista, y esta excelencia suya aparece en cuanto hizo y en cuanto escribió de Ciencia, y a ella debemos toda la eficacia de su propaganda, contenida en millares de artículos de periódicos, destinados a vivir un día; pero que han dejado una estela luminosa para servir de guía, en la claridad del lenguaje, en el encanto de los ejemplos, imágenes y comparaciones, y en aquella fantasía creadora que con sus rasgos y destellos sabía primero excitar la curiosidad, movía luego el interés y despertaba la afición por las verdades más grandes y hermosas de la Ciencia; y he aquí de qué manera el Arte de la exposición y la pura belleza de lo explicado ganaban adeptos para la Ciencia, y de camino, además de ser una enseñanza admirable, los artículos de Echegaray son una obra educadora grande, sin semejante en su conjunto, en la cual todas la galanuras literarias, la vestidura rica de la forma y la invención tan espléndida y fecunda del ornato, están de continuo al servicio de la verdad científica, que se hace asequible y comprensible a las multitudes por el sentimiento y por el Arte.

***

Quien haya de hacer un estudio completo de la personalidad científica de D. José Echegaray, de necesidad ha de comenzar estudiando el medio en que le fué dado desenvolver las dotes de su inteligencia admirable. Ciertamente, el estudio del medio científico español en aquellos tiempos no es cosa grata, que no lo fué jamás la contemplación de las grandes penurias, rayanas en la miseria, que las de esta clase no pueden ocultarse. Gentes muy instruídas habíalas sin duda, que nunca faltan árboles aislados en los desiertos arenales; pero guardaban avarientos su saber y, salvo con-

tadas excepciones, lo ocultaban como terrible secreto. Si podían hacerlo, tenían santo temor al trabajo de la propia especulación científica, y, en general, más se cuidaban de saber lo que los demás, siempre del extranjero, hacían, que de hacer nada por cuenta propia. Era también algo insólito el pretender enseñar las cosas modernas, y estábamos maravillosamente avenidos, sobre todo en la Matemática y en la Física, con la rutina y la vulgaridad de las viejas doctrinas, y por esto y otras causas el medio científico era pobrísimo, en términos que nada se aportaba al caudal universal de la Ciencia, y eran contadas las personas que con ella tenían trato.

Fué no poca fortuna para D. José Echegaray el haber dado, en sus años de aprendizaje, con algunos excelentes profesores, que conocieron las singulares dotes de su entendimiento y que ayudaron, estimulándola, aquella insaciable curiosidad de saber desde niño manifestada, aquel amor del trabajo, que ni aun en los días más avanzados de su vida tuvo decaimientos, y aquella fantasía e idealidad que tanto habían de ayudarle, andando el tiempo, en los más superiores estudios de la Matemática. Uno de estos maestros fué el ilustre ingeniero de Caminos D. José Morer, que murió hace todavía pocos años, cuyo nombre figura dignamente al lado del de D. Lucio del Valle. Pero, aun teniendo en mucho la valía de los profesores, la voluntad de Echegaray, que corría parejas con su clarísimo entendimiento, fué por la mayor parte en lo de sobreponerse a las influencias del medio y comprender que, para que España llegase a tener una personalidad científica verdadera, era menester el trabajo previo de una enseñanza y de una educación especial. Se debía romper la rutina y acomodar la enseñanza de las ciencias al criterio moderno; traer a la cátedra las nuevas ideas y los conceptos novísimos e iniciar en ellos a los discípulos; despertar sus aficiones y ponerlos en el buen camino con un Arte singular, con el Arte que cautivase su vo-

luntad y les hiciese amable lo que debían aprender. Y para ello era de todo punto indispensable poner claros los conceptos más complicados, facilitar su estudio, hacer sencilla su comprensión.

Requeríase, al propio tiempo, que la Ciencia, lo mismo en lo que tiene de inmediatamente útil, que en sus conceptos más universales, que en los descubrimientos más prodigiosos, llegase a todos, se democratizase y sin perder nada de su augusta majestad, fuese primero respetada y luego deseada y tenida como cosa indispensable. Eran dos formas de enseñanza de las ciencias; una desde la altura de la cátedra, dirigida a los que habían de ser profesionales, la otra, dirigida a todo el mundo, desde las columnas del periódico diario y desde las páginas de la Revista, se encaminaba a divulgar la Ciencia, a popularizarla y hacer de ella un medio general de educación. Y esta doble labor, tan patriótica, la cumplió como nadie D. José Echegaray desde su juventud, y en ella trabajó, con no igualados ahincos, hasta el último día de su vida. Porque toda ella fué Magisterio y fué ejemplo.

Grandes y perdurables fueron las transformaciones que D. José Echegaray introdujo en la enseñanza de las Matemáticas cuando, todavía muy joven, empezó su Magisterio de aquellas ciencias en la Escuela de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Conocedor, muy a fondo, de la excelsa y genial obra de los matemáticos de la primera mitad del siglo XIX, enamorado de las concepciones asombrosas de Cauchy y de Gauss, trató de introducir los nuevos criterios en nuestra desmedrada enseñanza matemática, y para ello hubo de cambiar enteramente su finalidad, su sentido y sus procedimientos, revolucionando lo que en nosotros era clásicamente rutinario, dando a la Ciencia pura toda la importancia que debe tener en una gran Escuela de Aplicación, precisamente como base fundamental de ella, modernizándola y haciéndola asequible a los alumnos. Para ello sirvióle a maravilla el carácter de su poderosa inteligencia

y el sentido artístico que informa el conjunto de su obra científica, porque la parte expositiva de ella, lo mismo que la concepción general de las doctrinas, fué siempre en don José Echegaray una obra de Arte. Y así se observa que, comprendiendo la necesidad de la gran reforma que había acometido, y que al hacerla era menester de todo punto facilitar la comprensión de las doctrinas más elevadas y de las concepciones de mayor trascendencia, y al mismo tiempo facilitar todo aprendizaje de nomenclaturas, símbolos y procedimientos, se esforzara en aplicar toda aquella soberana claridad con que en su inteligencia aparecían los más bellos conceptos de la nueva Matemática, a su exposición y enseñanza, dándose el caso de que casi todo lo hiciese el profesor, cuando en la Enseñanza Superior casi todo debe hacerlo el alumno, concretándose el maestro a despertar ideas, iniciar trabajos y enseñar métodos.

Se refieren a estas enseñanzas de D. José Echegaray sus libros de *Problemas de Geometría,* que durante muchos años anduvieron en manos de todos los estudiantes de Matemáticas, y que son notables por el ingenio con que están dispuestos y por la manera sistemática de presentar las cuestiones, el *Cálculo de Variaciones,* de admirable claridad, y los dos libros acerca de *Determinantes,* que constituyen verdaderos modelos de exposición científica de una doctrina y de un procedimiento, ahora de uso corriente, y que por entonces era en España gran novedad, de la que pocos tenían noticia exacta.

Hubieron de interesar a D. José Echegaray, en cuanto Maestro, tanto los grandes problemas del puro análisis matemático, como los que traía aparejados la nueva Geometría, que se aparecía principalmente en las doctrinas del insigne Chasles, dando un nuevo elemento a la Ciencia y comenzando esta evolución, en la actualidad representada en las llamadas Geometrías no Euclidianas. Por fortuna, en España las nuevas ideas tuvieron pronto cultivadores de mérito, y

la Geometría Proyectiva, con el cortejo de las fecundas doctrinas que la acompañan, está incorporada, tiempo ha, a nuestra enseñanza universitaria. Fué, sin duda, D. José Echegaray quien primero inició su estudio, dándola a conocer en un libro, tan diáfano como todos los suyos, titulado: *Introducción a la Geometría Superior,* informado en las ideas del matemático francés y que apareció a modo de una verdadera revelación. Bastan estos dos ejemplos de la labor de Echegaray como Maestro para entender que fué, respecto de la Matemática, un gran iniciador, por no decir el único de su tiempo; pero no iniciador pasivo, que se limita a trasladar lo que otros hicieron, sino intérprete admirable de ideas nuevas, en cuya exposición pone toda la claridad de su inteligencia, su Arte exquisito y no poco de su propia personalidad, porque esta cualidad personal se advierte en todas sus obras, en observaciones llenas de ingenio, en los acertados y oportunos ejemplos y en intuiciones que sorprenden.

Tenían otro aspecto los estudios matemáticos en D. José Echegaray, y es su derivación a la Física, y bien se advierte en sus conferencias de Física Matemática, explicadas durante nueve años, los últimos de su vida, en la Universidad de Madrid, la filiación matemática. Pero, aun antes de esto, se consagró a estudios de Física y expuso, con su Arte supremo, las dos grandes teorías de la Física moderna más relacionadas con la Matemática y con la Mecánica pura, en dos libros, de no considerables dimensiones, sencillos, claros en sumo grado y cuajados de observaciones propias y de atinados comentarios; son éstos: *La Termodinámica* y la *Teoría matemática de la Luz*. Eran, en realidad, los dos asuntos más apropiados para que D. José Echegaray los tratase con verdadero cariño y les consagrase una atención particular, con distinto sentido del advertido más tarde, cuando de nuevo les consagró aquellos incomparables artículos que forman la mayor parte del primer volumen de las *Teorías Modernas de la Física,* a los que agregó los relativos al Mé-

todo empírico, y el Método racional en las Ciencias y al Análisis Espectral.

Interesaban a la par las doctrinas de la Termodinámica y las de la Luz a matemáticos y a físicos; eran concepciones teóricas de mucha cuantía y base cierta de las mayores aplicaciones prácticas, y tras ellas habían de llegar otras concepciones y otras ideas, todavía más generales y trascendentes, como lo es la teoría electromagnética de la Luz, y además el propio sentido de la Física Matemática había de evolucionar en la dirección de conceder más importancia a lo experimental y fundarse en sus medidas precisas. Y la propia Química había de ser influída por la Termodinámica primero, y luego por el conjunto de las nuevas doctrinas de la Física General, contribuyendo a formar la actual Química Teórica. Cuando Echegaray profesaba las Matemáticas en la Escuela de Caminos, no era llegada la plenitud de estas grandes transformaciones, en nuestros mismos días realizadas; estaban en gestación y sólo sus felices comienzos eran conocidos, y gracias a la labor y al Arte y, si se quiere, a la misma fantasía de D. José Echegaray, se tuvo de ello noticia en España y hubo cátedras donde se explicaron los principios de la teoría matemática de la Luz y los elementos de la Termodinámica.

Una feliz consecuencia de ello fué el establecer, en la Universidad Central, la cátedra de Física Matemática, correspondiente al Doctorado de Ciencias Exactas, aunque no fué el llamado a desempeñarla D. José Echegaray, habiéndose cometido en ello grave error, que ha retrasado lamentablemente el progreso científico de España. Era nuestro llorado Presidente su más esforzado paladín, el que mejor conocía el movimiento científico del mundo, el más acabado expositor de Ciencia y el dotado de mayores aptitudes para investigar y particularmente para idear, dirigir y promover investigaciones, desde el elevado puesto de la primera cátedra universitaria. Ayudábale grandemente su mismo ca-

rácter, cual no otro afable y bondadoso, su gusto por enseñar y, sobre todo, la manera perfecta como sentía las bellezas soberanas y el Arte purísimo que en la Ciencia se contiene, tanto más aquilatado y exquisito, cuanto sea ella más grande y elevada. Quien tanto había iniciado, con su Magisterio y con sus libros, era verdaderamente el llamado a dirigir nuestra formación científica.

Junto a la personalidad científica, se daban en D. José Echegaray otras personalidades, que convivían con ella en excelente consorcio, esperando el momento propicio de manifestarse y actuar, con aquella actividad que fué característica de todo su esfuerzo. Así fueron apareciendo el economista, gran propagador de las ideas de la libertad de Comercio, el orador político, que en un solo discurso adquirió gran fama, que le llevó a ocupar los Ministerios de Fomento y de Hacienda, ambos con suma competencia desempeñados en bien azarosos y crueles días para la Patria, y el autor dramático, creador de un Teatro, poeta excelso y como ninguno agasajado y aplaudido. Si bien se mira, todo ello fueron manifestaciones de su temperamento de artista; pero tanto estas manifestaciones de su compleja personalidad, como las necesidades de la vida, alejáronle de la cátedra y, durante los más fecundos años de su vida, D. José Echegaray fué un desterrado de la Ciencia, primero en la Política y luego en la Literatura Dramática. El poeta eclipsó al científico.

*
* *

Varias veces, sin embargo, volvió a manifestarse el Maestro, aunque ya fuera de la cátedra oficial y de la enseñanza sistemática; el propagandista divulgador de la Ciencia nunca abandonó el terreno y siguió publicando artículos en periódicos diarios y en toda clase de Revistas; y antes que ya tarde, a los últimos años de su trabajada vida, volviese a las tareas del Magisterio en aquella cátedra de Física Matemática que debiera haber ocupado desde 1872, al ser estable-

cida, tornó a enseñar y escribir, como antes, para propagar la Ciencia entre los doctos y profesionales. De estos tiempos son, por ejemplo, los artículos publicados en *La Energía Eléctrica* acerca de «La Afinidad química», algunas conferencias y los cursos de Matemáticas Superiores que explicó en la Escuela de Estudios Superiores del Ateneo de Madrid. En toda esta nueva labor persisten aquellas características de la primitiva: la claridad, el Arte de la exposición, el acierto en las comparaciones y en los ejemplos y la intuición maravillosa que le hacía como adivinar y presentir el alcance y la trascendencia de las doctrinas, su génesis y sus desenvolvimientos de mayor cuantía, todo porque siempre acertaba a sentir las bellezas de la Ciencia y a comprender sus inefables hermosuras.

Lejos de perjudicarse unas a otras estas diversas manifestaciones del saber enciclopédico de D. José Echegaray, se ayudan y auxilian sobremanera, notándose en ello la cualidad artística sobresaliente de su personalidad. Fuera de esto, es de advertir que su cultura estaba formada en la Matemática, que es la mejor disciplina del entendimiento y la más perfecta enseñanza del recto pensar y del seguro discurrir, y así fué cultivador de la Física y de la Química, en su más elevado aspecto teórico, porque fué matemático, y en cuanto a sus doctrinas trascendentales es la Matemática aplicable. Así su trabajo de la afinidad química no es, en su sentido de mayor generalidad, más que una suerte de anticipo o vislumbre de lo que debe ser la Química Matemática, a la hora presente sólo en vías de formación, casi sin métodos y sin que las doctrinas se hayan sistematizado todavía, sin que por eso deje de haber capítulos tan perfectamente trazados como los referentes a los equilibrios. En el libro de Echegaray a que me refiero hay mucha doctrina, abundan los atisbos de teorías que no han sido aún formuladas y de doctrinas que no encontraron expresión adecuada y completa. Más que un Tratado, es un programa de

cuestiones; más que obra didáctica, es el enunciado, claro y preciso, de asuntos que la Ciencia tiene que resolver y que piden los amplios desenvolvimientos que Echegaray se proponía darles, porque proyectaba consagrar uno de sus cursos de Física Matemática al estudio de la afinidad química, partiendo acaso de aquellos celebrados conceptos que expusieron en su fundamental Memoria Guldberg y Vaage y de las geniales doctrinas de Van T'Hoff y de Gibbs.

Ya iban por otros caminos de los que había enseñado durante su primer Magisterio D. José Echegaray, los conceptos y las investigaciones de la Matemática Superior, cuando tornó a la enseñanza en la Escuela de Estudios Superiores del Ateneo de Madrid, y como a pesar de los triunfos políticos y de la gloria de la escena, nunca había dejado sus estudios favoritos, se encontró en disposición de abordar un tema interesantísimo y de dar a conocer uno de los trabajos científicos más modernos y más interesantes dentro del fecundo y jamás agotado campo de la Ciencia del Cálculo. A la sazón comenzaban a tener la importancia que merecen las doctrinas de Galois, verdadero genio, muerto en la flor de la edad desastrosamente, después de bien desgraciada vida.

Mejor acaso que en ninguna otra colección de sus lecciones, puede apreciarse en las consagradas a las teorías de Galois las condiciones que a D. José Echegaray distinguían en calidad de no igualado expositor de Ciencia. Como volumen, la labor de Galois es poco considerable, y redúcese a unos opúsculos de escaso número de páginas; pero su pensamiento es grande y sus concepciones, de genial originalidad, han necesitado que sus comentaristas las desarrollasen en sendos volúmenes. Y bien puede asegurarse que ninguno aventajó a Echegaray en entender a derechas la doctrina del matemático francés ni le ganó en claridad en explicarlo y comentarlo. Fueron sus lecciones del Ateneo un verdadero y acabado modelo de claridad, de método y de

atinado comentario. En años siguientes, y en la misma cátedra, explicó lo fundamental de las funciones elípticas y de las funciones abelianas, y otros asuntos de un alcance parecido, y que nunca en España habían sido tratados con tanta competencia.

Al poco tiempo de esta como vuelta de D. José Echegaray a los dominios de la Ciencia, es cuando fué tardíamente nombrado para la cátedra de Física Matemática de la Universidad Central, establecida muchos años antes, principalmente debido a sus influencias. Tornó así a su ocupación favorita y, alejado del Teatro, su actividad fué toda para la cátedra. Concibió entonces el plan de una gran obra, encaminada a difundir la doctrina de la Física Matemática, a la manera clásica, entre los doctos que poseyeran los necesarios conocimientos del Análisis Matemático y la suficiente preparación científica. Trataba de que su obra constituyese, andando el tiempo, una suerte de Enciclopedia de la Física Matemática, conteniendo, en primer término, las doctrinas clásicas derivadas de la Matemática pura, de las cuales se originó, y puesta luego al día con la más completa y clara exposición de las doctrinas novísimas, y todo ello había de constituir la materia de los sucesivos cursos de su enseñanza. Sólo una parte de programa tan extenso y completo y, permítase la frase, tan generoso, pudo ver realizada en los tomos de sus conferencias en este mismo lugar publicadas primeramente y que versan sobre asuntos a cual más interesante, formando lo que pudiera nombrarse colección de temas escogidos de Física Matemática, expuestos de manera clarísima y dedicados a divulgar los principios de esta Ciencia entre los iniciados en las cuestiones científicas.

No forman un Tratado didáctico propiamente dicho, con ser obra de grande y positiva enseñanza, ni colección sistemática de doctrinas explanadas con determinado orden. Su característica es la iniciación en los problemas de una gran Ciencia, y así todo parece subordinado a la claridad del con-

cepto y a la claridad en la exposición, siempre las dos cualidades eminentes que desde los principios de su gran labor fueron lo que sobresalió en la superior inteligencia de D. José Echegaray. Sus conferencias de Física Matemática pueden ponerse como modelo de este género de trabajos expositivos verdaderamente artísticos, cuya finalidad es hacer llegar a los más las verdades científicas, y atendiendo a este su primordial objeto se comprende que hayan de emplearse ciertas comparaciones e imágenes, que son excelentes auxiliares, amplificaciones y repeticiones, que en nada dañan a los conceptos científicos, antes bien contribuyen a ponerlos claros y comprensibles y ello es de suerte en las Conferencias de Fisica Matemática que las hacen sobremanera atrayentes y de un interés siempre creciente. Recordaré a semejante propósito lo que respecto de tal punto dice el profesor Rey Pastor en una excelente semblanza de don José Echegaray como matemático; escribe así: «Hablando hace dos años con el profesor Levi-Civita (la primera autoridad de Italia en Física Matemática) nos decía: A pesar de no ser investigador Echegaray, da tal sello de originalidad a la exposición, sabe simplificar de tal modo los problemas, que yo recomiendo vivamente a mis alumnos el estudio de sus conferencias y yo mismo aprendo mucho en ellas.»

Basta lo apuntado, en mi sentir, para formar una idea de lo que fué la admirable personalidad científica de D. José Echegaray, verdadero iniciador de la regeneración científica de España. Fué una gran inteligencia y un gran artista, un gran Maestro y un escritor admirable y por sobre todo esto un gran patriota y un hombre bueno. Tuvo grandes y elevados ideales: el ideal del trabajo, el ideal de la Ciencia, el ideal de la verdad, y para alcanzarlos invirtió sin descanso todas sus actividades y su vida entera, sin escatimar nada de ella. Por eso no morirá del todo.

V.—Los poliporáceos de la flora española.

(ESTUDIO CRÍTICO Y DESCRIPTIVO DE LOS HONGOS DE ESTA FAMILIA)

(Continuación.)

POR BLAS LÁZARO E IBIZA.

HETEROPORUS ARCULARIUS *(Batsch.) Láz.*

Sinonimia.

Boletus arcularius Batsch.
Polyporus arcularius Fr.
Polyporus rhombiporus Pers.

Iconografía.

Britz. Polyp., figs. 143 y 157.
Mich. Comm. myc. Ital., lám. 70, fig. 5.
Gillet. Hymen., lám. 453.
Pat. Tabl. anal., fig. 138.
Rev. Myc., año 1883, lám. 37.

Descripción.—Sombrerillo plano cóncavo, con la margen entera, de tres a cinco centímetros de diámetro, marcadamente umbilicado en su centro y aun embudado, delgado, de color pardusco, después ocráceo, con algunas manchitas lineales, pardas y radiantes y escamitas grisáceas en su borde. Pedicelo delgado, de uno y medio a dos centímetros de largo, lampiño, de color crema ocráceo o pardusco, generalmente provisto de reticulación. Carne coriácea, blanca. Tubos desiguales y heterogéneos. Poros membranáceos, comprimidos, romboideos, grandes (de un milímetro) con los bordes denticulados o desgarrados, blancos y después pajizos. Esporas elipsoideas de unas nueve μ.

Habitación.—Sobre los tocones y troncos cortados de haya, en primavera.

Area.—Hallado únicamente en algunas localidades aragonesas.

HETEROPORUS MAXIMUS *(Brot.) Láz.*

Sinonimia.

Boletus maximus Brot.
Dœdalea maxima Fr.

Iconografía.

Sacc. Myc. venet., lám. 7, figs. 11 a 15.

Descripción.—Sombrerillo grande, de uno a dos decímetros de diámetro, de consistencia suberosa, contorno casi orbicular, con la superficie superior deprimida y aun generalmente embudada, con la coloración general parda, vellosa y ornada de zonas concéntricas más o menos rojizas. Pedicelo grueso y central. Tubos decurrentes, parduscos. Poros abiertos y grandes, desiguales, muy irregulares, formando un dibujo casi laberintiforme, de color pardusco más o menos rojizo. Esporas elipsoideas, de diez a doce μ.

Habitación.—Sobre la tierra húmeda, en la primavera.

Area.—Solamente se le menciona en la región occidental.

HETEROPORUS VISCOSUS *(Pers.) Láz.*

Sinonimia.

Polyporus viscosus Pers.

Descripción.—Sombrerillo convexo de seis a nueve centímetros de diámetro más o menos deprimida en el centro, carnoso, frágil, lampiño, de color bayo rojizo, sin zonas y como barnizado de una materia glutinosa. Pedicelo central delgado, corto, de dos a tres centímetros y del mismo color que el sombrerillo. Carne amarillenta, frágil y tierna. Tubos desiguales, blanquecinos y luego parduscos. Poros anchitos irregulares, desiguales, decurrentes, de color pardo rojizo. Espora elipsoidea de siete-ocho μ.

Habitación.—En el otoño sobre el suelo en terrenos abundantes en arbolado.

Area.—Hasta hoy se ha encontrado únicamente en algunas localidades de Castilla la Vieja.

Gen. **PEPLOPUS** *Quelet.*

Aparatos esporíferos en forma de sombrerillo blando y carnoso sostenido por un pedicelo central. El sombrerillo lleva en su cara inferior gran número de tubos prismáticos tapizados interiormente por el himenio. El pedicelo macizo y siempre central, está provisto de un anillo bien manifiesto. Los tubos se desprenden fácilmente de la carne con sólo la presión de los dedos. Especies de regular tamaño con la cara superior del sombrerillo más o menos viscosa.

PEPLOPUS FLAVUS *(Bolton.) Quelet.*

Sinonimia.

Boletus flavus With.
Boletus annularius Bolt. non Bull.
Boletus luteus Sow. non L.

Iconografía.

Klotzch. in Linnæa, tomo VII, lám. 198.
Pers. Myc. Eur., lám. 20, figs. 1 a 3.
Sow. Engl. Fung., lám. 265.
Bolt. Hist. of Fung., lám. 169.
Gott. Halm. Pilz. Samm., fig. 120.
Leuba. Champ. com., lám. 34, figs. 1 a 4.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 55, figs. 1 a 6.
Lucand. Champ. France., lám. 47.
Boyer. Champ. com. et ven., lám. 46.
Britz. Bolet., fig. 3.
Gillet. Hymen., lám. 432.
Pat. Tabl. anal., fig. 662.

Bresad. Fung. Trid., lám. 132.
Duf. Atl. Champ., lám. 53.
Aranz. Setas país vasco., lám. 29 b.
Roll. Atl. des Champ., lám. 83, fig. 184.

Descripción.—Sombrerillo convexo de cinco a ocho centímetros de diámetro, con la superficie superior amarilla intensa a veces algo anaranjada o pálida, con revestimiento pardusco y glutinosa al tacto, carácter que desaparece en los ejemplares adultos. Pedicelo de cinco a siete centímetros, amarillo con reticulación manifiesta por encima del anillo; éste es membranoso, blanco y luego amarillento, conservando a veces alguna adherencia con el borde del sombrerillo. Carne abundante, amarillenta y pálida. Tubos amarillos, de más de un centímetro de longitud, adherentes al pedicelo. Poros bastante grandes, angulosos, amarillos y brillantes. Espora de unas diez μ, con la exospora sembrada de puntitos salientes y traslúcidos.

Habitación.—Bajo los pinos en verano y otoño.

Area.—Pinares del Norte, Centro y Oeste de la Península.

Observación.—Esta especie es comestible según algunos autores, pero otros la califican de sospechosa.

PEPLOPUS LUTEUS *(Schœff.) Quelet.*

Sinonimia.

Boletus luteus Schæff. y L.
Boletus annulatus Krombh.
Tubiporus annulatus Paul.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 114.
Œder. Fl. Dan., lám. 1135.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 1.
Gott Halm. Pilz. Samm., fig. 110.

Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 33.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 56, figs. 1 a 5.
Favre-Guill. Champ. com., II, lám. 21.
Bern. Champ. Roch., lám. 55, fig. 2.
Gonn et Rabh. Myc. Eur., VII, lám. 6, fig. 2 y lám. 4 (variedad).
Klotzsch. Fl. Boruss., lám. 377.
Lucand. Champ. France., lám. 199.
Fries. Swerig. atl. Schwamp., lám. 22.
Sic. Hist. nat. Champ., lám. 54, fig. 277.
Barla. Fl. Myc. ill., lám. 31, figs. 1 a 3.
Harz. Nat. albid. vorz Pilze., lám. 6.
Britz. Bolet., fig. 1.
Bull. Soc. myc., tomo VIII, lám. 5, fig. 1.
Humm. Prakt. Pilz., lám. 2, fig. 7.
Muller et Busch. Crypt. Deutsch., lám. 1, fig. 5.
Gillet. Hymen., lám. 433.
Cordier. Champ. France., lám. 35, fig. 2.
Dufour. Atl. Champ., lám. 54.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo I, fig. 5.
Cavara. Fung. mang., lám. 29.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 42, C.
Roll. Atl. des Champ., lám. 78, fig. 174.
Dumeé. Nouv. Atl. Champ., serie I, lám. 48.

Descripción.—Sombrerillo de siete a diez centímetros de diámetro, convexo, con la superficie superior pardo amarillenta u ocrácea oscura, viscosa en tiempo húmedo. Pedicelo de cinco a ocho centímetros de altura por dos a cuatro de diámetro, blanco amarillento, pardusco en la base, sin dibujo reticulado, pero con numerosos puntitos pardos por encima del anillo; éste ancho, membranoso, blanco al principio y muy adherido al sombrerillo, luego pardo liláceo y reducido al fin a una banda negruzca. Carne abundante blanca y luego amarillenta con olor agradable y sabor lige-

ramente acídulo y algo amargo. Tubos amarillentos adheridos al pedicelo. Poros pequeños apretados, redondos, amarillos. Esporas elipsoideas, de once μ, con la exospora provista de papilas traslúcidas.

Habitación.—En las praderas entre pinos durante las estaciones veraniega y otoñal.

Area.—Extendido por las regiones septentrional, central y occidental de la Península.

Observación.—Esta especie es comestible, aunque no goza de gran estimación entre los aficionados.

PEPLOPUS ELEGANS *(Bull.) Quelet.*

Sinonimia.

Boletus elegans Schumm.
Boletus annularius Bull. non Bolt.
Boletus flavidus Krombh.

Iconografía.

Bull. Champ. de la France, lám. 332.
Ventur. Myc. agr. Bresc., lám. 47, figs. 1 y 2.
Huss. Ill. of the Brit. Myc., tomo II, lám. 12.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 34, figs. 1 a 10.
Fries. Swer. atl. Swamp., lám. 76.
Price. Ill. of the Fung., lám. 110.
Gonn. et Rabh. Myc. Eur., lám. 5, fig. 2.
Gott. Halm. Pilz. Samml., fig. 118.
Grew. Scott. Crypt. Fl., lám. 183.
Lorin. Essb. und. gift Schwæmm., lám. 3, fig. 7.
Leub. Champ. com., lám. 33, figs. 4 a 7.
Britz. Bolet., fig. 2.
Moyer. Les Champ., lám. 11, fig. 1.
Michœl. Führ für Pilz., tom. I, lám. 6.
Mig. Krypt. Fl. tomo III, lám. I, 42.

Descripción.—Sombrerillo convexo, y luego casi plano, de siete a nueve centímetros, anaranjado rojizo y leonado

en el área central de su cara superior, que es lampiña. Pedicelo de cuatro a seis centímetros de altura por uno y medio a tres de diámetro, macizo, con la superficie algodonosa, amarillento-azafranada en la parte inferior, y blanquecino y reticulado por encima del anillo. Este es blanco sucio y membranoso, dejando muy marcada cicatriz en el pedicelo en los adultos. Carne blanda, de color blanco sucio y sabor algo dulzaino. Tubos adherentes al pedicelo, medianamente gruesos y amarillentos. Poros grandecitos, angulosos, amarillos con tendencia a los tonos ocráceos. Esporas de once a trece μ en su dimensión mayor, con la exospora punteada.

Habitación.—Hállase en verano y otoño en los bosques de coníferas.

Area.—Comprobado hasta ahora en la región cantábrica y Pirineos.

Observaciones.—Se distingue bien del anterior por el mayor tamaño de sus poros, porque su anillo no se oscurece, y porque su superficie superior llega a ser plana en los ejemplares adultos.

PEPLOPUS VISCIDUS *(L.) Quel.*

Sinonimia.

Boletus viscidus L.

Iconografía.

Fries. Icon. select. Hymen., lám. 178, fig. 3.
Gillet. Hymen., lám. 424.
Leuba. Champ. com., lám. 34, figs. 5 a 7.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 46.

Descripción.—Sombrerillo convexo-acampanado, de seis a diez centímetros de diámetro, con la superficie superior marcada por algunas arrugas poco profundas, algodonosa, blanco grisácea o algo verdosa, al fin amarillento-ocrácea y verdoso-grisácea. Pedicelo blando, viscoso, blanco grisáceo

o verdoso, alveolado, reticulado de blanco y verdoso en su parte superior o supraanular, y con alguna leve estría en el resto; anillo membranoso, ancho, blanco y tenue, caedizo. Carne blanda y blanca en fresco, después algo matizada de lila, y verdosa en la base del pedicelo. Tubos blanquecinos y casi decurrentes. Poros amplios, con el borde denticulado, que pasan del blanco al gris perla, con reflejos verdosos. Esporas parduscas, de unas trece μ.

Habitación.—En los bosques de coníferas, durante el otoño.

Area.—Mencionada en Cataluña.

Observación.—La especie es comestible.

PEPLOPUS CAVIPES *(Opatowski.) Láz.*

Sinonimia.

Boletopsis cavipes. Henning.
Boletus cavipes Opatowski.
Boletinus cavipes Klotz.

Iconografía.

Gillet. Hymen., lám. 448.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, parte 1.ª, lám. 42, B.
Roel. Bull. Soc. myc., 1888, lám. 21.

Descripción.—Sombrerillo acampanado al principio, luego abierto, de seis a diez centímetros de diámetro, con la superficie superior algo mamelonada, erizada de escamitas que la hacen aparecer aterciopelada, de color pardo leonado. Pedicelo de cinco a seis centímetros de altura por unos dos de diámetro, reticulado y amarillento pálido en la región supraanular, y con tomento leonado o castaño en la infraanular, esponjoso en la porción central, y más tarde presentando en toda ésta una gran cavidad. Anillo membranoso blanco y algodonoso, y dejando una cicatriz circular como señal de su inserción, y en ella algunos restos ocráceos adheridos. Carne levemente amarillenta, tierna,

consistente, inodora y algo dulzaina. Tubos anchos, amarillentos, hasta de diez y nueve milímetros de largos. Poros grandes y anchos (de uno a dos milímetros) alveolados, marillos o algo verdosos. Espora de unos diez μ en su mayor dimensión.

Habitación.—Encuéntrase en los pinares y otros bosques de coníferas, durante la estación otoñal.

Area.—Sólo está bien comprobada en la región del Oeste, siendo muy probable en la septentrional.

Gen. **BOLETUS** *L.*

Aparatos esporíferos en forma de sombrerillos blandos y carnosos, nunca escamosos, sostenidos por un pedicelo siempre central. El sombrerillo lleva en su cara inferior numerosos tubos prismáticos, largos, tapizados interiormente por el himenio, y que se desprenden fácilmente de la carne. El pedicelo es macizo y carece de anillo. Especies en su mayoría terrícolas.

DIVISION DEL GENERO BOLETUS EN SECCIONES

A.—*Especies cuyos tubos se acortan en la proximidad del pedicelo, por lo que el ápice de éste se inserta en una depresión central de la superficie porífera; pedicelo nunca muy grueso* (1).

a. Carne que no cambia de color.

Sección 1.ª—Piperatus.

Boletus piperatus.
» felleus.
Boletus striipes.

(1) Entiéndase por pedicelos no muy gruesos aquellos cuya altura sea por lo menos cuatro veces mayor que su diámetro máximo, y por pedicelos muy gruesos aquellos cuya altura sea a lo sumo dos o tres veces mayor que su diámetro máximo.

a'. Carne que cambia de color en contacto del aire, en general rápidamente, o por la presión o fricción; poros blanquecinos, grisáceos o levemente amarillentos.

Sección 2.ª—Cyanescens.

Boletus scaber.
» cyanescens.
» rufus.
Boletus aurantiacus.
» castaneus.
» griseus.

a''. Carne que cambia de color; poros amarillos, rojizos o verdosos.

Sección 3.ª—Luridus.

Boletus luridus.
» purpureus.
Boletus lividus.
» nigresceus.

B.—*Especies cuyos tubos se acortan en la proximidad del pedicelo y presentan, rodeando al ápice de éste, una depresión central; pedicelo muy grueso.*

b. Carne que cambia de color.

Sección 4.ª—Erythropus.

Boletus erythropus.
» calopus.
» æreus.
Boletus duriusculus.
» olivaceus.
» appendiculatus.

b'. Carne que no cambia de color.

Sección 5.ª—Edulis.

Boletus edulis.
» bulbosus.
Boletus impolitus.
» reticulatus.

C.—*Especies cuyos tubos no se acortan en la proximidad de pedicelo, por lo que resultan adherentes a éste y la superficie porífera no presenta depresión central; pedicelo nunca muy grueso.*

c. Carne que cambia de color por la acción del aire, el frotamiento o la compresión.

Sección 6.ª—Badius.

Boletus variegatus.
» badius.
» chrysenteron.
» sanguineus.
» porphyrosporus.

Boletus radicans.
» mitis.
» versicolor.
» pruinatus.
» armeniacus.

c'. Carne que no cambia de color; poros con coloración amarilla persistente.

Sección 7.ª—Subtomentosus.

Boletus subtomentosus.
» granulatus.

Boletus spadiceus.
» collinitus.

c'' Carne que no cambia de color; poros de cualquier otro color, o que, siendo amarillentos al principio, adquieren luego otra coloración.

Sección 8.ª—Bovinus.

Boletus bovinus.
» umbrinus.
» Castellanus.
» Boudieri.

Boletus Sistotrema.
» sarcoxanthinus.
» parasiticus.

D.—*Especies sin depresión central en la superficie porífera; pedicelo muy grueso y corto.*

SECCIÓN 9.ª—PACHYPUS.

Boletus pachypus.
» æstivalis.
Boletus Lupinus.
» fragrans.

SECCIÓN 1.ª—PIPERATUS.

BOLETUS PIPERATUS *(Batsch.) Bull.*

Sinonimia.

Boletus ferruginatus Batsch.

Iconografía.

Œder. Fl. Dan., lám. 1850, fig. 2.
Bull. Champ. de la France, lám. 451, fig. 2.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 6.
Fries. Swer. Atl. Swamp., lám. 67.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 37, figs. 16 a 20.
Gott. Halm. Pilz. Samml., fig. 114.
Sow. Engl. Fung., lám. 34.
Roze et Rich., Atl. des Champ., lám. 55, figs. 11 a 13.
Batsch. Elench. Fung., fig. 128.
Eloffe. Champ. com., lám. 2, fig. 7.
Britz. Bolet., fig. 7.
Barla. Champ. Prov. Nice., lám. 32, fig. 5 a 10.
Gillet. Hymen., lám. 435.
Pat. Tabl. anal., fig. 673.
Sturm. Deutsch. Pilze, XI, lám. 60.
Dufour. Atl. Champ., lám. 60.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo I, lám. 16.
Roll. Atl. des Champ., lám. 79, fig. 176.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I. 45, C.

Descripción.—Sombrerillo adulto convexo, de cuatro a siete centímetros de diámetro, con la superficie superior lampiña, algo viscosa y de color amarillento cobrizo o canela claro. Pedicelo macizo, delgado, frágil, de color pardo claro, leonado y en la base amarillento. Carne tierna, poco olorosa, de sabor picante y de la que fluyen algunas gotas lechosas cuando se corta la base del pedicelo; el color de ésta es amarillo de azufre, más o menos rosado bajo la cutícula en la capa superior de la del sombrerillo, y su sabor marcadamente picante. Tubos adheridos al pedicelo, decurrentes sobre éste alguna vez y redondeados. Poros grandes, angulosos, denticulados, de color de cobre, que pasa luego a rojo de ladrillo o de ocre. Esporas elipsoideas de diez a doce μ de diámetro mayor y de color ambarino rojizo.

Habitación.—Se encuentra en verano y otoño en los pinares.

Area.—Extendida por las regiones oriental y cantábrica.

Observaciones.—Esta especie es venenosa.

En la forma típica o genuina los poros forman una superficie casi plana, en la que apenas se indica la depresión central, pero en algunos ejemplares, por el contrario, los tubos de esta porción son más salientes, y este carácter creemos que justifica la formación de una variedad.

Variedad **decurrens,** fácil de reconocer porque los tubos son decurrentes y se aplican a la parte superior del pedicelo.

Esta variedad la he hallado en la dehesa de Gerona y en Guetaria (Guipúzcoa).

BOLETUS FELLEUS *Bull.*

Sinonimia.

Tylopilus felleus Karst.

Iconografía.

Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 43.
Bull. Champ. de la France, lám. 379.

Fries. Swerige atl. Swamp., lám. 52.
Eloffe. Champ. com., lám. 3, fig. 6.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 74, figs. 1 a 7.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 57, figs. 1 a 3.
Gott. Halm. Pilz Samml., lám. 106.
Britz. Bolet. fig. 27.
Sic. Hist. nat. Champ., lám. 51, fig. 272.
Pat. Tabl. anal., fig. 674.
Bull. Soc. Myc. fr., VIII, lám. 2, fig. 4.
Gillet. Hymen., lám. 23.
Duf. Atl. Champ., lám. 54.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo I, lám. 2.
Roll. Atl. des Champ. lám. 86, fig. 190.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 40.

Descripción. — Sombrerillo hemisférico al principio y luego convexo, grueso, de seis a nueve centímetros de diámetro, con la superficie superior de color pardo amarillento u ocráceo y vellosa, o por lo menos pubescente. Pedicelo ligeramente engrosado en la base, de color general amarillento claro, con reticulación de mallas gruesas, por lo menos en su mitad superior, y tomentoso. Carne blanca y tierna, abundante, con acentuado sabor amargo y acídulo. Tubos blancos, luego rojizos o rosados. Poros angulosos, bastante anchos, blancos al principio y marcadamente rosados después, formando una superficie convexa con depresión alrededor del pedicelo. Esporas elipsoideas de diez-quince μ, con la exospora sembrada de papilas traslúcidas.

Habitación. — Aparece en verano y otoño en los bosques de suelo arenoso.

Area. — Hasta hoy sólo se ha comprobado su existencia en las vertientes del Pirineo y en las regiones occidental y boreal.

Observación. — Esta especie es venenosa.

BOLETUS STRIIPES *Secr.*

Iconografía.

Britz. Beschreib. der Hymen., fig. 9.
Battr. Fung. agri arim., lám. 29 c.

Descripción.—Sombrerillo convexo, de cuatro a ocho centímetros de diámetro, con la superficie superior de color pardo oliváceo, y recubierta de pelitos muy cortos y sedosos. Pedicelo amarillento con abundantes estrías, algo retorcidas, pardas, muy marcadas y pardo rojizo en su base. Carne blanco sucia ocrácea bajo la cutícula. Tubos verdosos. Poros angulosos bastante anchos, desiguales e irregulares, de color amarillo muy vivo e intenso. Esporas de once a doce μ.

Habitación.—Especie propia de los bosques de suelo arenoso, en los que aparece durante el verano.

Area.—Actualmente sólo puede afirmarse su existencia en las provincias de la región septentrional y en las formaciones de bosque de la central.

Observación.—Esta especie es comestible.

SECCIÓN 2.ª—CYANESCENS.

BOLETUS SCABER *(Bolt.) Bull.*

Sinonimia.

Boletus procerus Bolt.
Boletus leucopodius Pers.
Boletus bovinus Schœff. non Fr.
Tubiporus fusipes Paul.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 104 (variedad).
Œder. Fl. Dan., lám. 833 (es una variedad).

Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 10 (la lám. 48 representa una variedad).

Bull. Champ. de la France, láms. 132 y 489 (la lám. 236 es una variedad).

Ventur. Myc. agr. Bresc., láms. 9 y 10.

Bolt. Hist. of. Fung., lám. 86 (variedad).

Eloffe. Champ. com., lám. 3, fig. 1 (mala lámina).

Sow. Eng. Fung., lám. 175.

Fries. Swerig. Atl. Schwamp., lám. 14.

Vitt. Fung. Ital., lám. 28.

Barla. Fl. myc. ill., lám. 35, figs. 6 a 12.

Bel. Champ. du Tarn., lám. 5.

Lorin. Essb. und gift. Schwæmm., lám. 4, fig. 6.

Badham. Escul. Fung., lám. 6, figs. 1 y 2.

Gott. Halm. Pilz. Samm., fig. 104.

Harz. Nat. albid. vorz Pilz., lám. 2.

Noul. et Dass. Trait. des Champ., lám. 6 (la lám. 7 representa una variedad).

Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 35, figs. 1 a 6.

Lucand. Champ. France, lám. 298 (variedad).

Muller et Busch. Crypt. Deutsch., lám. 1, fig. 3.

Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 54, figs. 1 y 3.

Sic. Hist. nat. Champ., lám. 51, fig. 274.

Bull. Soc. Myc., tomo VIII, lám. 4, fig. 1.

Britz. Bolet., fig. 26.

Gonn. et Rabh. Myc. Eur., VII, lám. 3.

Boyer. Champ. com. et ven., lám. 44 (variedad).

Gillet. Hymen., lám. 430.

Cordier. Champ. France, lám. 37, fig. 1 (la fig. 2 representa una variedad).

Duf. Atl. Champ., lám. 59.

Michœl. Führ. für Pilz., tomo I, lám. 3.

Moyen. Les Champ., lám. 13, fig. 2.

Cavara. Fung. mang., lám. 30.

Mass. Eugl. Fung., lám. 27. fig. 4.

Roll. Atl. des Champ. lám. 87, fig. 192.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. 1, 42, D.
Dumeé. Now. Atl. Champ., serie I, lám. 46.

Descripción.—Sombrerillo casi hemisférico, de seis a doce centímetros de diámetro, con la superficie superior algo glutinosa en tiempo húmedo, y de colores variables, gris ceniciento, gris amarillento o pardusco, rara vez blanquecino. Pedicelo algo adelgazado hacia la parte superior, de ocho a doce centímetros de altura, con numerosas escamitas rojizas o negruzcas. Carne abundante, blanda, de color blanco, pero que expuesta al aire adquiere un matiz levemente azulado o vinoso; su sabor es algo salino. Tubos blancos y largos que en la cara inferior del sombrerillo forman una superficie convexa algo deprimida hacia la inserción del pedicelo. Poros redondos pequeños, blancos y luego grisáceos. Espora elipsoidea, de trece a catorce μ en su diámetro mayor.

Habitación.—En los bosques durante las estaciones estival y otoñal.

Area.—Comprobada su existencia en diversas comarcas de las regiones septentrional, central, oriental y occidental.

Observaciones.—La especie es comestible, y por las variantes que ofrece la coloración del sombrerillo se distinguen diversas variedades.

Variedad **genuinus:** sombrerillo de color ocráceo o pardo claro.

He comprobado directamente la existencia de esta variedad en San Vicente de la Barquera (Santander), Guecho y Sopelana (Vizcaya), Graus (Huesca), Olot (Gerona), San Ildefonso (Segovia) y Casa de Campo (Madrid).

Variedad **niveus:** sombrerillo blanco al principio y luego grisáceo verdoso en el centro así como en la parte inferior del pedicelo.

Esta variedad es menos frecuente. Solamente he hallado

ejemplares típicos de ella en pleno Pirineo central, en Benasque (Huesca).

Variedad **fuscus:** sombrerillo pardo, en su centro casi negruzco, así como en la parte inferior del pedicelo.

Reconocida en varias localidades de Santander (San Vicente de la Barquera, Bosque de Tramalón, Solares), y de Asturias (Rivadesella, Cangas de Onís, Covadonga, Cangas de Tineo).

BOLETUS CYANESCENS *Bull.*

Sinonimia.

Boletus constrictus Pers.
Buillus cyanescens Karst.

Iconografía.

Bull. Champ. de la France., lám. 369.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV., lám. 44.
Fries. Swerig. atl. Schwamp., lám. 80.
Eloff. Champ. com., lám. 3, fig. 5.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 35, figs. 7 a 9.
Harz. Nat. albild. vorz Pilz., lám. 71.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 59. figs. 10 a 14.
Letell. Fig. des Champ., lám. 654.
Sic. Hist. nat. Champ., lám. 52. fig. 276.
Saund et Sen. Myc. ill., lám. 47 (variedad).
Barla. Champ. prov. Nice., lám. 37.
Gillet. Hymen., lám. 421.
Roll. Atl. des Champ. lám. 88, fig. 195.
Mig. Krypt. Fl., tomo III., lám. I, 39. B.
Michœl. Führ., tomo II, fig. 38.

Descripción.—Sombrerillo convexo de seis a diez centímetros de diámetro, bastante consistente, con la superficie superior desigual, sembrada de eminencias papilosas, finamente aterciopelada y aun algo escamosa y de un color ama-

rillento grisáceo algo turbio o canela muy claro. Pedicelo engrosado en la mitad inferior y más o menos hueco en su interior, duro, esponjoso y frágil, con la superficie de la cavidad sedosa y la externa vellosa y de color pajizo o semejante a la del sombrerillo. Carne dura, blanca, pero que si se parte azulea instantáneamente y va luego virando lentamente hasta el amarillento claro. Tubos largos hasta de dos centímetros libres, blanquecinos y luego amarillentos, que se manchan de azul por la presión de los dedos. Poros pequeños redondeados blanquecinos y luego amarillentos que también azulean por el contacto y se enverdecen al pasarse formando una superficie marcadamente deprimida en su centro. Esporas elipsoideas de unas diez μ, con dos o tres puntitos traslúcidos en la exospora.

Habitación.—En los bosques de la región montañosa y de suelo arenoso, sea éste silíceo o calizo, tanto en verano como en otoño.

Area.—Común en las comarcas del Norte, Nordeste, Centro y Poniente de la Península.

Observación.—Esta especie, por su facilidad para azulear, no es utilizada como comestible y la mayoría de los autores la incluyen entre las sospechosas, pero según Bataille apesar de los caracteres que la hacen sospechosa es propia para el consumo.

BOLETUS RUFUS *Schœff.*

Sinonimia.

Boletus versipellis Fr.
Boletus aurantiacus Sauz. et Krombh. non Bull.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 103.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 39.
Sow. Engl. Fung., lám. 110.
Sterb. Theatr. Fung., lám. 18.

Eloffe. Champ. com., lám. 3, fig. 2 (mediana).
Battr. Fung. agr. arim., lám. 30, fig. A.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 32.
Gott. Halm. Pilz. Samm, fig 105.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 54, figs. 4 a 9.
Britz. Bolet., fig. 25.
Quel. Champ. Vosg. Jura., lám. 17, fig. 1.
Pat. Tabl. anal., fig. 666 y var. en la 667.
Gillet. Hymen., lám. 428.
Gauth. Champ., lám. 2, fig. 1.
Duf. Atl. Champ., lám. 58.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo I. fig. 4.
Mig. Krypt. Fl. tomo III, lám. 1, 42, E.

Descripción.—Sombrerillo plano convexo, de cinco a nueve centímetros de diámetro, seco, pardo, rojizo, alguna vez grisáceo manchado de rojizo, aterciopelado, llevando en el borde adheridos los restos del velo membranoso y de igual coloración. Pedicelo de seis a diez centímetros de altura, erguido, algo engrosado en la base y adornado de escamitas pequeñas y negruzcas. Carne blanca que cortada se ennegrece por la acción del aire. Tubos delgados y largos, blanquecinos. Poros pequeños de color gris claro o blanco sucio. Esporas alargadas de once a trece μ por nueve a diez.

Habitación. – En los bosques praderas y brezales durante el fin del verano y el otoño.

Area.—Hasta hoy sólo se ha comprobado su existencia en la región septentrional.

Observaciones.—Es una especie comestible.

BOLETUS AURANTIACUS *Bull.*

Sinonimia.

Boletus scaber Bull. var. *aurantiacus.*

Iconografía.

Bull. Champ. de la France., lám. 236.

Leuba. Champ. com., lám. 32.
Bull. Soc. Myc.. tomo VIII, lám. 4, fig. 2.
Gillet. Hymen., lám. 431.
Moyen. Les Champ., lám. 13, fig. 1.
Roll. Atl. des Champ., lám. 87, 193.

Descripción.—Sombrerillo convexo, de seis a quince centímetros, con la superficie superior amarillo-anaranjada o rojiza. Pedicelo alargado, de ocho a quince centímetros de altura por dos a tres de diámetro, con numerosas escamitas rojizas sobre todo en la parte superior. Carne blanca, consistente, que cortada se oscurece por la acción del aire. Tubos blanquecinos, largos. Poros algo grisáceos y redondeados formando una superficie ligeramente convexa, deprimida en el centro. Espora elipsoidea alargada, de diez a catorce μ.

Habitación.—En los bosques de fondo fresco y con pradera, desde Agosto y durante todo el otoño.

Area.—Regiones pirenaica, cantábrica y central.

Observaciones.—Esta especie, muy afine al *Boletus scaber* Bull., de la que acaso es sólo una variedad, es también comestible.

BOLETUS CASTANEUS *Bull.*

Sinonimia.

Suillus castaneus Karst.

Iconografía.

Bull. Champ. de la France, lám. 328.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 56, fig. 11 a 13.
Barla. Champ. Prov. Nice, lám. 32, fig. 11 a 15.
Sic. Hist. nat. Champ., lám. 52, fig. 275.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 4, fig. 28 a 30.
Gillet. Hymen., lám. 422.
Pat. Tabl. anal., fig. 356.
Roll. Atl. des Champ., lám. 79, fig. 177.

Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 39.
Michœl. Führer, tomo II, fig. 37.

Descripción.—Sombrerillo convexo y al fin casi plano, por su haz, de seis a diez centímetros de diámetro, de bastante consistencia, con la superficie superior finamente aterciopelada y de color pardo algo rojizo o castaño con tendencia al amarillento. Pedicelo macizo cuando joven y al fin algo excavado en su interior, de cuatro a seis centímetros de longitud, con la superficie lisa y de color semejante al del sombrerillo. Carne blanca y apretada, con sabor grato que recuerda el de las avellanas frescas, que tarda en cambiar de color por la acción del aire pues azulea muy lenta y levemente. Tubos separados del pie por una depresión, libres y cortos (de un centímetro próximamente), de color de crema. Poros pequeños, redondeados, blancos y luego de un matiz amarillento muy claro. Espora elipsoidea alargada de unas doce μ en su mayor dimensión.

Habitación.—Encuéntrase en los bosques de suelo silíceo y bien sombreados, durante el verano y el otoño.

Area.—La conocida en la Península se extiende por el Norte, Noroeste, Centro y Poniente.

Observaciones.—Es una especie comestible y de excelente calidad.

BOLETUS GRISEUS *Quelet.*

Sinonimia.

Gyroporus griseus Quel.

Descripción.—Sombrerillo convexo, de cinco a diez centímetros de diámetro, con la superficie superior pruinosa y de color gris, alguna vez jaspeada de betas blancas y grisáceas. Pedicelo alargado, bastante grueso, salpicado de escamitas cenicientas. Carne abundante muy sabrosa tierna y blanca, y que partida y expuesta al aire adquiere un ligero

matiz pardo violáceo verdoso en la del pedicelo. Tubos largos, cenicientos. Poros redondos, blancos y luego grisáceos. Esporas elipsoideas, de diez a quince μ en su mayor dimensión, amarillo pálida y con la exospora provista de papilas traslúcidas.

Habitación.—En los bosques de suelo arenoso durante el verano y el otoño.

Area.—Hasta hoy solamente se ha demostrado su presencia en las provincias septentrionales.

Sección 3.ª—Luridus.

BOLETUS LURIDUS *(Bolton.) Schœff.*

Sinonimia.

Boletus rubeolarius Bull.
Boletus bovinus Bolt. non L.
Boletus tuberosus Bull. et Schrad.
Boletus Satanas Lenz. non Rostk.
Tubiporus Cepa Paul.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 107.
Bull. Champ. de la France, láms. 100 y 490.
Fries. Swerig. atl. Swamp., lám. 42.
Rostk. Deutsch. Fl., lám. 31.
Bel. Champ. du Tarn, lám. 3.
Grev. Scott. crypt. Fl., lám. 121.
Badh. Escul. Fung., lám. 6, figs. 3 a 5.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 98, figs. 11 a 17.
Gott Halm. Pilz. Samml., fig. 107.
Noul. et Dass. Tr. des Champ., lám. 4 (variedad).
Eloffe. Champ. com., lám. 2, fig. 4.
Sic. Hist. nat. Champ., lám. 53, fig. 275 bis.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 57, figs. 4 y 6.

Phœb. Deutsch. Crypt., lám. 7.
Bolt. Hist. of. Fung., lám. 85.
Bern. Champ. Roch., lám. 56 fig. 5.
Lorin. Essb. und. gift. Schwæmm., lám. 5, fig. 3.
Letell. Fig. des Champ., lám. 612.
Roum. Crypt. ill., fig. 115.
Berkl. Outl. Brit. Fung., lám. 15, fig. 5.
Britz. Bolet., fig. 19.
Barla. Champ. prov. Nice, lám. 33, figs. 1 a 5.
Bull. Soc. myc. fr., VIII, lám. 3, fig. 2.
Boyer. Champ. com. et ven., lám. 45.
Favre Guill. Champ. com., II, lám. 23.
Moyen. Les Champs., lám. 12, fig. 2.
Gillet. Hymen., lám. 438.
Cordier. Champ. France, lám. 36, fig. 1.
Pat. Tabl. anal., lám. 672.
Duf. Atl. Champ., lám. 56.
Michœl. Führ, für Pilz, tomo I, lám. 13.
Cavara. Fung. mang., lám. 32.
Láz. Hongos comest., lám. 8, fig. 2.
Mass. Brit. Fung., lám. 27, figs. 1 y 2.
Roll. Atl. des Champ., lám. 85, fig. 189.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 43, D.
Dumée. Nouv. Atl. Champ., serie I, lám. 50.

Descripción.—Sombrerillo hemisférico, de seis a diez centímetros de diámetro, con la superficie superior muy convexa finamente pubescente, algo viscoso, variando sus coloraciones del pardo oliváceo al pardo rojizo bastante oscuro. Pedicelo más o menos inflado en la mitad inferior, amarillento u ocráceo, con fina reticulación y abundantes puntos de un rojo sanguíneo de cinabrio. Carne blanda, abundante, compacta, de sabor dulzaino, de color amarillento u ocráceo, más o menos enrojecida bajo la cubícula, que partida se tiñe por la acción del aire de rojizo primeramente y lue-

go de verde azulado. Tubos libres y largos, que pasan del color amarillento al verde oliváceo. Poros pequeños y redondos de color rojizo y al fin algo anaranjados. Espora elipsoidea, de unos doce μ en su diámetro mayor y con dos puntuaciones traslúcidas en la exospora.

Habitación.—En los montes, praderas y brezales durante el verano y comienzos del otoño.

Area.—Hallado hasta hoy en el Norte, Noroeste, Este y centro de la Península.

Observación.—Esta especie se considera como comestible por varios autores modernos; pero generalmente es tenida por sospechosa.

La variabilidad de coloraciones del sombrerillo y aun del pedicelo permite distinguir algunas variedades.

Variedad **genuinus:** la coloración es acentuadamente rojiza, tanto en el sombrerillo como en el pedicelo.

Esta variedad, la más frecuente, y la que en general he comprobado en tres regiones antes mencionadas: Cercedilla (Madrid), Láz.; Casa de Campo (Madrid), Láz.; San Ildefonso (Segovia), Láz.; San Vicente de la Barquera (Santander), Láz.; Guecho (Vizcaya), Láz.; San Miguel de Quiloño (Asturias), Láz.; Aranda de Moncayo (Zaragoza), Láz.; Santiago de Compostela (Coruña), Láz.

Variedad **griseus:** sombrerillo gris oliváceo, relativamente claro y pedicelo rojizo.

Esta variedad la he recogido en algunas localidades de la región septentrional: Guecho (Vizcaya), San Vicente de la Barquera (Santander), Ribadesella y Salinas de Avilés (Asturias).

Variedad **flavipes:** sombrerillo gris oliváceo y pedicelo amarillento.

Esta debe ser rara, pues sólo una vez he recogido algún ejemplar bien caracterizado de ella en las inmediaciones de Bayona de Galicia (Pontevedra).

BOLETUS PURPUREUS *(Schœff.) Fries.*

Sinonimia.

Boletus luridus Schœff. var. *purpureus.*

Iconografía.

Fries. Swerig. atl. Schwamp., lám. 41.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 27, figs. 12 a 15.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 60, figs. 17 a 19.
Saund und Sm. Myc. ill., lám. 43, figs. 1 a 4.
Barla. Champ. prov. Nice, lám. 33, figs. 8 a 10.
Gauth. Champ., lám. 3, fig. 2.

Descripción.—Sombrerillo hemisférico, de unos diez centímetros de diámetro, con la superficie superior pubescente o pruinosa, y de color rojo purpúreo o violáceo. Pedicelo largo, de color amarillento, sembrado de puntitos rojizos y con reticulación purpurina en su parte superior. Carne abundante, compacta, de color amarillento pálido y que azulea rápidamente cuando se rompe. Tubos libres, delgados, amarillentos. Poros redondos, de color anaranjado o rojizo. Esporas elipsoideas, de unas trece μ en su mayor dimensión.

Habitación.—Aparece en grupos poco numerosos en los bosques y praderas de las localidades montuosas durante el verano.

Area.—Comprobado únicamente en los Pirineos y en las provincias vascongadas.

Observaciones.—Esta especie es tóxica.

BOLETUS LIVIDUS *Bull.*

Iconografía.

Bull. Champ. de la France, lám. 490, fig. 2.
Luc., Champ. France, lám. 299.

Letell. Fig. des Champ., lám. 606.
Roll. Atl. des Champ., lám. 84. fig. 186.
Gillet. Hymen., lám. 418.

Descripción.—Sombrerillo convexo, de seis a nueve centímetros de diámetro, con la superficie superior humedecida y algo viscosa, de colores ocráceos, que varían desde el amarillento claro al pardo claro y al pardo rojizo, manchado de gris o a veces de oscuro y como ahumado. Pedicelo delgado, algo curvo, coloreado en la parte superior, de un tono amarillento pálido, pardo ocráceo en el resto y manchado al fin de verdoso y rojizo. Carne blanda, de sabor dulzaino y de color amarillo pálido al principio, pasando luego al rosado, y por fin al ceniciento azulado y aun verdoso. Tubos algo anchos, decurrentes, muy cortos (de uno a dos milímetros), amarillentos. Poros anchos, plegados o denticulados en sus bordes, de color de azufre al principio y luego amarillento verdosos. Esporas elipsoideas, de unas diez μ.

Habitación.—Encuéntrase durante el verano y otoño en los bosques de las llanuras, especialmente en los sitios húmedos y frondosos, y especialmente sobre tocones de diferentes árboles.

Area.—Comprobada su existencia en las comarcas septentrionales, occidentales y centrales de la Península.

BOLETUS NIGRESCENS *(Bull.) Roz. et Rich.*

Sinonimia.

Boletus scaber Bull. var. *nigrescens.*

Boletus flavescens Quel.

Iconografía.

Roze et Rich. Atl. des Champ. lám. 60, fig. 5 a 10.
Boud. Ic. Myc., tomo I., lám. 144.

Descripción.—Sombrerillo grueso y convexo, de siete a doce centímetros, que se agrieta cuando su estado es avan-

zado, con la superficie superior tomentosa y pardo amarillenta. Pedicelo algo ventrudo en su porción media y adelgazado hacia el ápice y bastante aguzado en su base, amarillento, estriado longitudinalmente y adornado por numerosas escamitas grisáceas o parduscas muy pequeñas. Carne algo amarillenta que por la acción del aire toma un matiz pardo rojizo que pasa lentamente a pardusco. Tubos amarillentos pálidos. Poros pequeños desiguales, redondeados u oblongos, blancos al principio, después de un amarillo vivo de e intenso. Esporas muy alargadas, casi fusiformes, hasta diez y seis μ en su dimensión mayor.

Habitación.—Bosques de las llanuras o tierras bajas durante el verano y primera parte del otoño.

Area.—Está comprobado su existencia en las provincias cantábricas.

(Continuará.)

EUDIO-GRISÚMETRO

(NUEVO APARATO INDUSTRIAL PARA EL ENSAYO DE LOS GASES COMBUSTIBLES)

POR ENRIQUE HAUSER.

El problema cuya realización industrial he tratado de simplificar, se refiere a la determinación volumétrica, por combustión, de la cantidad de gas inflamable contenido en una mezcla gaseosa.

Cuando tratamos de hacer la determinación volumétrica por combustión de un gas, cuya composición conocemos cualitativamente, el método general consiste en quemarle con un exceso de aire, oxígeno o aire oxigenado; y si bien es evidente que el grado de dilución del gas no ha de ser tal que la contracción experimentada por su combustión sea tan pequeña que resulte difícil de medir y el error consiguiente muy grande, tampoco la concentración del gas puede ser tan grande que resulte el oxígeno en defecto, pues sólo habiendo exceso de oxígeno podremos deducir por el valor de la contracción el volumen del gas cuya presencia sospechamos.

La siguiente tabla nos indica las cantidades máximas de diversos gases que su mezcla con oxígeno o aire puede

contener para que la combustión resulte perfecta, es decir, sin producción de hidrógeno u óxido de carbono:

GAS	LEY DE LA MEZCLA EN % del gas inflamable.		Contracción producida por la combustión con relación al volumen del gas inflamable.
	Con oxígeno.	Con aire	
Benceno	11,76	2,74	2,5
Etileno	25,00	6,55	2,0
Propileno	18,20	4,47	2,5
Acetileno	28,60	7,75	1,5
Oxido de carbono	66,67	29,60	0,5
Hidrógeno	66,67	29,60	1,5
Metano	33,33	9,48	2,0
Etano	22,20	5,68	2,5
Propano	16,67	4,03	3,0

Estos límites son los que se llaman de combustión perfecta, y habremos de quedar por bajo de ellos en las mezclas combustibles que hayan de servir para un análisis.

Se ve, por tanto, que para determinar con exactitud la ley en gas combustible de una mezcla, debemos conocer antes aproximadamente dicha ley para diluir la mezcla gaseosa en el menor volumen posible de aire y obtenerle, desde luego, a la debida concentración. Esto que es fácil de calcular cuando se trata de la fabricación industrial de gases combustibles (por ejemplo el hidrógeno), no ocurre si se trata de grisú en las minas, cuya atmósfera en la corriente general de ventilación puede por instantes no contener casi nada o sólo algunas milésimas de metano, mientras en las campanas o en las labores de avance puede estar formada en ciertos sitios de metano casi puro. Se comprende, por tanto, que para determinar exactamente la ley en metano de la atmósfera de las minas y evitar en ciertos casos grandes errores, haya necesidad de conocer previamente, dentro de ciertos límites, la ley aproximada del gas que se va a analizar.

Con referencia especial al grisú, sabemos que es posible inflamar por medio de la chispa eléctrica las mezclas que

contienen por cima del 6 por 100 de metano, y que entre el 6 y el 5 por 100 la inflamación de la mezcla por la chispa eléctrica resulta incompleta. Por bajo del 5 por 100 hay que recurrir a la adición de mezcla detonante si queremos producir la explosión, o bien quemar sin explosión la mezcla pobre en metano por medio de una espiral de platino, lo que constituye el fundamento de la grisumetría, descubierto por Coquillón en 1876. Condiciones semejantes, con distintos límites, se observan en otros gases.

Como la adición de mezcla detonante para hacer siempre explosiva la mezcla gaseosa constituye una operación más y una nueva causa de error, el procedimiento que después de varios tanteos he venido a considerar más práctico, consiste en ensayar la inflamación de la mezcla gaseosa por la chispa eléctrica en un aparato apropiado, y si la explosión no tiene lugar, producir la combustión de la misma por medio de la incandescencia de una espiral de platino. El método general consiste, por tanto, refiriéndonos al caso del grisú, en hacer una mezcla de 9,50 partes de grisú y 90,5 de aire, y transvasarla a un eudiómetro, en el cual trataremos de producir su explosión, y si ésta no se produce o la contracción es muy pequeña por resultar incompleta la explosión, conduciremos la mezcla a un grisúmetro para terminar allí su combustión. Una vez conocida por este medio la ley aproximada del gas, haremos una nueva mezcla en las proporciones más convenientes para obtener un análisis exacto.

Esta determinación envuelve, como vemos, una serie de operaciones, que era importante simplificar en aparatos industriales, para dar rapidez a las mismos, lo que he realizado por medio de un aparato que denomino eudiogrisúmetro, por poder utilizarlo sucesivamente como eudiómetro y como grisúmetro, y que está fundado en los mismos principios que el grisúmetro ideado por mí y presentado en el Congreso de Química de Londres, descrito luego

en esta Revista en Junio de 1909, y más tarde, con varios perfeccionamientos, en los Anales de la Sociedad Española de Física y Química en Febrero de 1914, y al cual he aportado las modificaciones que voy a exponer (*).

Pero antes de pasar más adelante debo decir que la gestación de este nuevo aparato ha sido bastante larga, pues no he querido darle a conocer sin haberle estudiado con detención. Como consecuencia de este estudio hube de modificar el primer modelo (**), que sirvió de base a mis investigaciones y que es el que ahora voy a describir, exponiendo el estudio del mismo antes de hacer la descripción del modelo definitivo, ultimado en 1916, y a continuación de la cual daré cuenta igualmente de los resultados con él obtenidos.

Como puede verse en la figura 1.ª, el aparato presenta un aspecto parecido a mi grisúmetro, del cual difiere esencialmente en los siguientes puntos:

Primero, en el depósito central *D*, lleva una punta de platino unida a una guarnición metálica con un terminal *b* que sirve para poder hacer saltar la chispa eléctrica en el interior del depósito *B*, entre la mencionada punta de platino y uno de los alambres que soportan la espiral de platino del grisúmetro.

Segundo, para evitar que la depresión subsiguiente a la explosión que tiene lugar en el depósito del aparato pro-

(*) Con objeto de facilitar la mejor comprensión de mi explicación, va como recordatorio al final, en un apéndice, la descripción de mi grisúmetro perfeccionado y su manejo, al que me refiero en el texto de esta Memoria.

(**) Este modelo estuvo expuesto en Junio de 1913 en la Exposición del Material Científico del Congreso de Madrid de la Asociación Española para el Progreso de las Ciencias (núm. 14 del Catálogo). También estuvo expuesto con el núm. 8 en la Sección de la Escuela Especial de Ingenieros de Minas en el Congreso de Valladolid de Octubre de 1915 de la referida Asociación. En dicha fecha todavía no había sido creado el modelo que se describe en la última parte de este trabajo.

voque al abrir la llave 2 una brusca sacudida en el agua contenida en el tubo inferior *t* del eudio-grisúmetro, al entrar en el depósito el gas contenido en el referido tubo inferior, lo cual ocurre si el volumen de gas contenido en este tubo es muy pequeño, cuya sacudida puede ocasionar la entrada momentánea en el depósito *D* de parte del líquido del tubo inferior, con disolución posible de algo de anhídrido carbónico, va provisto el referido tubo inferior *t* de un ensanche esférico *E*, que representa la quinta o sexta parte del volumen del depósito *D*, con lo cual ese gas almacenado que no toma parte en la combustión, sirve de regulador para evitar la brusca sacudida a que nos referimos. Por lo demás, como el tubo inferior de este aparato ha de ser intercambiable con el del grisúmetro cuando se use como tal para ensayo de mezclas pobres, tiene su graduación igual a la del ubo superior, que es común a ambos aparatos, es decir, de 120 milímetros de longitud para la escala. Ahora bien, como las contracciones que se miden en el eudiómetro alcanzan fácilmente el 25 por 100, el diámetro del tubo inferior para el eudiómetro es naturalmente mayor que el del grisúmetro.

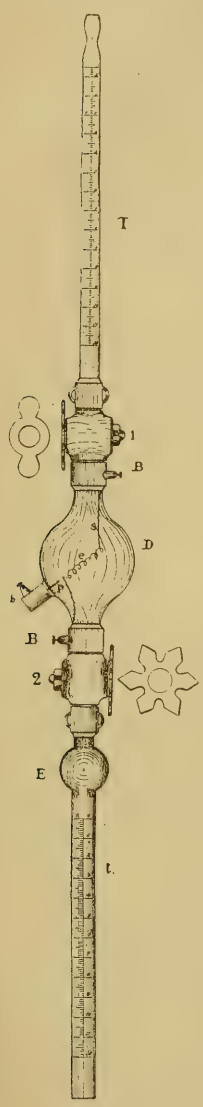


Figura 1

Veamos ahora la manera de operar. Introducido el eudio-grisúmetro en la cuba profunda, cuyo empleo es conocido para los que han manejado el grisúmetro, se llena el aparato de agua y se desaloja ésta por medio del gas de igual

manera que se hace en el grisúmetro. Cerrada la llave 1, hechas las lecturas correspondientes y medida la temperatura, se saca del agua el depósito *D* del eudio-grisúmetro, haciéndole descansar por la guarnición del terminal *b* sobre el borde de la cuba, y estando conectado dicho terminal a uno de los polos de alta tensión de un carrete Ruhmkorff y cualquiera de los terminales *B* del grisúmetro al otro polo, se hace saltar la chispa sumergiendo al aparato en el agua seguidamente después. Si no hubiera habido explosión, se continuaría entonces la combustión, utilizando la espiral de platino del grisúmetro de la manera ordinaria, abriendo entonces la llave núm. 2 y midiendo la contracción del mismo modo que en el grisúmetro. Antes de hacer saltar la chispa conviene asegurarse con la mano de que ambas llaves están bien apretadas y aflojar suavemente la 2 antes de introducir el eudio-grisúmetro en el agua, con objeto de poder abrir ésta bajo el agua con el tubo curvado, que ya conocemos, cuando haya tenido lugar la explosión. Creo casi inútil decir que el extremo inferior del tubo *t* no debe salir un instante del agua.

Para fijar ideas, con referencia especial al caso del grisú, diré, aunque parezca repetición, que el modo de operar es el siguiente: se toma un volumen del gas, que se diluye en diez veces su volumen de aire, exento de gases combustibles, pudiendo emplearse de preferencia para estas medidas una bureta Le Chatelier graduada en toda su longitud, como indica la figura 2. Siendo esta bureta de 100 cc., hay la cantidad de mezcla necesaria para una operación. Introducida esta mezcla en el grisúmetro, se hace saltar la chispa, y si tiene lugar una contracción superior al 16 y medio por 100, hay que repetir el ensayo con mezcla algo más diluída, pues los resultados podrían ser bajos por combustión incompleta de la mezcla. Si la mezcla siendo explosiva, la contracción resulta menor del 12 por 100, habrá que repetir el ensayo con otra mezcla más rica en gas, si queremos

quemarla por explosión, o bien diluírla en doble volumen de aire que la mezcla primitiva para quemarla en el grisúmetro y tener en la segunda operación resultados exactos. Considerando que no es fácil encontrar en la atmósfera de una mina metano de ley superior al 95 por 100, si partimos siempre, para el primer ensayo, de mezclas al 10 por 100 de gas, tendremos que el contenido en metano de ésta sólo habrá que multiplicarle por 10 para deducir el del aire de la mina que examinamos.

Vemos, por tanto, que operando según tengo indicado puede llegarse, con sólo un tanteo previo, a conocer con exactitud la ley en gas inflamable de una mezcla gaseosa.

Estudio de este eudio-grisúmetro.

Expuesto en las líneas que anteceden el fundamento y descripción de este aparato, y antes de dar cuenta de los resultados obtenidos, debo exponer el estudio que del mismo he hecho para fundamentar con confianza ensayos comparativos.

Nada nuevo tengo que decir de este instrumento como grisúmetro, por lo cual sólo he de estudiarle como eudiómetro.

Aunque pudiera creerse a primera vista que en este aparato, de no haber disolución de anhidrido carbónico procedente de una explosión de gases carburados, habríamos eliminado la única causa de error, en realidad no es así, pues en la determinación por explosión de la ley de un gas combustible hay dos causas generales de error, unas que proceden de la ley de la

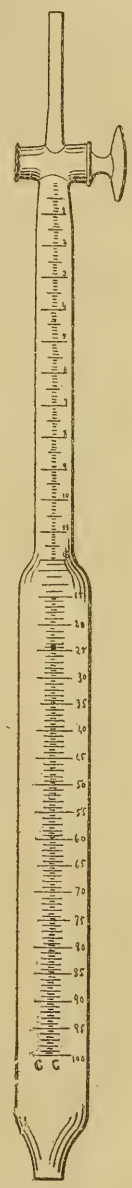


Figura 2

mezcla y otras del modo de estar construída y dispuesta la cámara de explosión del aparato de análisis.

Por estas razones no he podido admitir, desde luego, como buenos los resultados obtenidos con mi nuevo aparato, sin contrastarle con mezclas gaseosas de ley conocida o comparar sus resultados con los deducidos de otro aparato de tipo conocido y exactitud comprobada. Por la primera comparación vendría en conocimiento de los errores globales del eudio-grisúmetro, y por la segunda me sería más fácil deducir separadamente las distintas causas que contribuyen a cada uno de ellos.

En el aparato que me sirvió de patrón, derivado por mí del tipo Hempel, y el cual ha sido descrito en esta Revista en Diciembre de 1915, opero sobre mercurio, obteniendo la corrección de temperatura y presión mediante un manómetro de agua tipo Schöndorff. Este aparato le había yo calibrado cuidadosamente, y como los resultados con él obtenidos sólo diferían entre sí en unidades de la segunda decimal, y las diferencias en el eudio-grisúmetro eran del orden de la primera decimal, la comparación entre ambos aparatos era fácilmente posible.

El volumen de gas con que se operaba en el aparato Hempel-Hauser era de 140 a 150 cc. (generalmente alrededor de 145 cc.) y la explosión se hacía en una pipeta esférica sistema Hempel-Pfeiffer de un volumen de 145 cc. próximamente.

Desde luego diré que los primeros ensayos (Junio 1914) se hicieron operando comparativamente con mezclas de ley próximamente conocida de gas de alumbrado o de metano (puro o con 1,6 por 100 de hidrógeno), obteniendo para las mezclas ricas en gas combustible contracciones mayores cuando operaba con el eudio-grisúmetro que con el aparato Hempel-Hauser que me servía de tipo, por lo cual y atribuyendo estas diferencias a la solubilidad en el agua del tubo *t* del anhidrido carbónico procedente de la explosión,

hube de estudiar un procedimiento para medir dicha solubilidad en el nuevo aparato.

Procedimiento indirecto para deducir la solubilidad del CO_2, producido por la explosión, en el agua del tubo inferior del eudio-grisúmetro. Esta determinación, fácil de hacer a primera vista comparando los resultados obtenidos en el aparato que estudiamos con los deducidos de otro en que se operaba sobre mercurio, no resultaba tan sencilla a causa de otros errores de que luego hablaremos, siendo, por tanto, necesaria una determinación más directa. Ahora bien, para ello era preciso tener bien en cuenta las condiciones de funcionamiento del aparato, a saber: existencia de una mezcla carbónica, en el depósito central *D* y de aire sin CO_2 en el tubo inferior *t*, con oscilación intermitente de la columna líquida de este tubo al abrir la llave 2 y al sacudir el aparato para hacer salir el agua que hubiera podido quedar retenida en el orificio de esa llave.

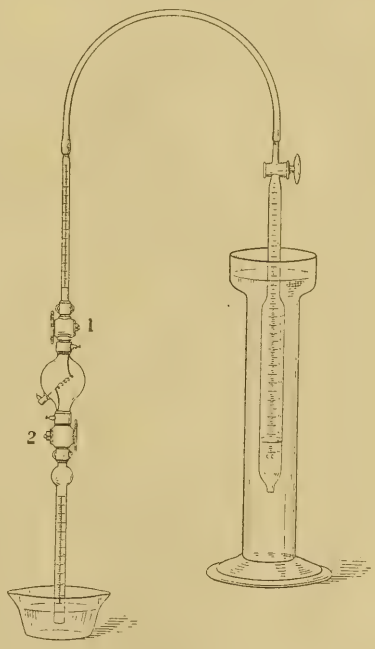


Figura 3

Después de varios tanteos conseguí realizar dichas condiciones de la manera siguiente:

Preparada una mezcla de aire y anhídrido carbónico en las condiciones deseadas, se transvasa ésta al eudio-grisúmetro (fig. 3), que se ha colocado sobre una vasija distinta de la de trabajo (para evitar que el agua de ésta vaya disolviendo carbónico), haciendo entrar el gas, como de costumbre, por el tubo superior del apara-

to y dejando salir el agua por el inferior: hecho esto se cierran las llaves 1 y 2, y cortando la conexión con la bureta que contiene el resto de la mezcla gaseosa, se invierte el aparato, llenando con agua el tubo inferior *t*, para expulsar el aire con el anhídrido carbónico que contenga; operación que conviene repetir para que el agua quede prácticamente libre de ese gas. Después de esto se tapa con el dedo el tubo inferior del eudio-grisúmetro y se invierte sobre la cubeta de trabajo del mismo, dejando entrar unas burbujas de aire en el referido tubo inferior, hasta dos o tres centímetros por bajo del 0 de la graduación. Así las cosas, no hay más que abrir bajo el agua la llave 2 e igualar las lecturas del agua en el tubo superior y del gas en el inferior, dando varias sacudidas como si se fuera a hacer un ensayo de gas y esperando cinco minutos para hacer de igual manera las correcciones de temperatura y presión, leyendo después la contracción observada por disolución de CO_2.

Operando de esta manera con mezclas de aire conteniendo próximamente 20 por 100 de anhídrido carbónico, la contracción, al cabo de quince o veinte minutos que duraba una operación, no fué apreciable, o sólo alcanzó, en algunos casos, media división, 0,05 de la escala, lo que corresponde para una constante de 2,12 a 0,106 por 100 del total de la mezcla, y es del orden de error de operación de este aparato. Ahora bien, como la velocidad de disolución del anhidrido carbónico en el agua, para bajas leyes, debe ser próximamente proporcional a la presión parcial de dicho gas, y que para disolverse en el agua el CO_2 de la mezcla contenida en el depósito del aparato ha de difundirse antes en la cámara de aire que existe entre ambos, y como la velocidad de difusión es también proporcional a la presión parcial del CO_2, podremos suponer, como primera aproximación, que la cantidad de CO_2 disuelta en el eudio-grisúmetro varía como el cuadrado de la concentración del gas, y, por tanto, que si a una ley de 20 por 100 no excede

de 0,10 por 100, para una mezcla al 10 por 100, que es la ley máxima a que no llegan los gases resultantes de la explosión del metano, será próximamente de la cuarta parte, o 0,025 por 100, cantidad totalmente despreciable que queda por bajo de los límites de error del aparato.

Este método, aunque parece ser de aplicación general para poder deducir errores de solubilidades con mezclas equivalentes a las resultantes de la combustión de cualquier gas inflamable, presenta, sin embargo, el inconveniente de no operar con la misma mezcla que se ensaya, por cuya razón hube de sustituírle, en el curso de mis trabajos, por otro método directo de corrección del que hablaré más adelante.

Como consecuencia del resultado de estos tanteos, y partiendo de la creencia de que los errores debidos a la solubilidad del CO_2 no me impedirían utilizar el eudio-grisúmetro como aparato industrial, me decidí a emprender una segunda serie de ensayos comparativos con distintas mezclas gaseosas. Por supuesto, que a fin de no atribuír al aparato los errores de preparación de mezclas de ley determinada, operaba, en cada conjunto de ensayos comparativos, con la misma muestra (unos 500 cc.) preparada sobre agua, pero conservada sobre mercurio en una campana de llave superior (*).

Esta serie de ensayos tenía por objeto estudiar los *errores procedentes de las distintas proporciones de mezcla explosiva.*

Al efecto preparé varias mezclas con gas natural de Caldónes, cuya composición en cien partes era $CH_4 =$, 95,51; $C_2H_6 = 2{,}14$; $H = 0{,}46$: $N = 1{,}89$, y de cuyos resultados

(*) La preparación de la mezcla gaseosa se hacía sobre agua, empleando una bureta Le Chatelier para mayor rapidez y comodidad, puesto que sólo se buscaba tener una mezcla de ley próximamente conocida, que importaba conservar luego sin variación en el curso de los ensayos, para lo cual se transvasaba sobre mercurio.

se da cuenta a continuación. Haré, sin embargo, observar, para lo sucesivo, que a fin de facilitar la expresión del discurso, me referiré muchas veces a la ley aproximada de una mezcla combustible en vez de su ley exacta: así, diré: en ciertos casos, metano al 8 por 100 por mezcla al 7,90 por 100, o gas oxhídrico al 20 por 100, en vez de mezcla al 19,50 por 100, por ir indicados en los cuadros los valores exactos.

Segunda serie.—Ensayos comparativos hechos con gas de Caldónes.

FECHA (*)	LEY DE LA MEZCLA (APROXIMADA)	CONTRACCIÓN POR 100			
		En el aparato Hempel-Hauser.		En el eudio-grisúmetro Hauser.	
			Valor medio.		*Diferencias.*
6-9-15 (1)	7,9 % de CH_4 en aire al 25 % de O.....	15,81 15,75	15,78	16,05 15,95	+0,27 +0,17
7-9-15 (2)	7,8 % de CH_4 en aire natural .	15,60 15,59	15,595	15,45 15,60	—0,145 +0,005
8-9-15 (3)	6,85 % de CH_4 en aire natural . . (La llama de la explosión se ve descender.)	13,70 13,66	13,68	13,26 13,26	—0,42 —0,42
9-9-15 (4)	8,9 % de CH_4 en aire natural. .	17,70 17,73	17,715	17,20 17,35	—0,515 —0,465

Estos primeros resultados hacían ver: 1.°, que en las mezclas de alrededor de 8 por 100 de metano los resulta-

(*) Los números entre paréntesis colocados bajo la fecha indican el de orden de exposición del ensayo.

dos del eudio-grisúmetro podían darse como buenos; 2.°, que con mezclas con exceso de oxígeno, los resultados eran erróneos por exceso, y 3.°, que en las mezclas débiles, y en las que tenían poco exceso de oxígeno, los resultados eran bajos; lo cual atribuí a que el enfriamiento de las paredes de la cámara de explosión se dejaba sentir en el eudio-grisúmetro antes que en la pipeta Hempel-Pfeiffer, porque la superficie de aquélla, con relación a su volumen, era próximamente doble que en ésta.

Sin embargo, estas no fueron mis primeras conclusiones, pues habiendo habido una equivocación en la determinación de la constante del eudio-grisúmetro (2,125 en vez de 2,09, o sea 3,5 : 209 = 1,675 por 100 de error por exceso), los resultados obtenidos para las mezclas de metano al 8 por 100, pareciéronme entonces excesivamente elevados y queriendo descartar en el resultado la influencia de todo error aditivo decidí empezar, desde luego, una serie de ensayos, operando con mezcla oxhídrica, lo que de todos modos tendría que hacer más adelante, y con lo cual evitaba en absoluto el error debido a la presencia del CO_2.

Tercera serie.—Ensayos aproximados hechos con gas oxhídrico ($H_2 + O$) *diluído en aire.*

FECHA	LEY DE LA MEZCLA (APROXIMADA)	CONTRACCIÓN POR 100			
		En el aparato Hempel-Hauser.		En el eudio-grisúmetro Hauser.	
			Valor medio.		*Diferencias.*
10-9-15 (5)	(H_2+O) al 19,50%	19,50 19,62	19,56	19,80 19,60 19,70 ¿19,02	+0,24 +0,04 +0,14 —0,54?
13-9-15 (6)	Idem.	19,50 »	19,50	19,15 19,65	—0,35 +0,15
14-9-15 (7)	Idem.	No se hizo ensayo comparativo con este aparato.		18,62 19,05 18,62 19,70 19,59 19,35	—0,535 —0,105 —0,535 +0,545 +0,435 +0,195
				Valor medio.	
				19,155	

La diferencia grande entre el último resultado del grupo (5) de ensayos, así como las observadas en el grupo (6), me hicieron sospechar que ocurriese algo extraordinario, lo que me indujo a hacer con una misma muestra los repetidos ensayos del grupo (7), en donde observé diferencias de más del 2,5 por 100 del valor medio, es decir, que la diferencia entre dos resultados llegaban a alcanzar el 5 por 100, lo cual no es admisible. Como esto me ocurría por primera vez al operar con mezcla oxhídrica, quise ver la influencia que en estas diferencias podía tener la ley de la mezcla, lo que motivó la siguiente serie de ensayos, en los que no se hicieron ya comparaciones entre dos aparatos.

Cuarta serie.—Ensayos con mezclas de aire y gas oxhídrico a diferentes leyes.

FECHA	LEY APROXIMADA de la mezcla en (H_2+O).	Contracción por 100 en el eudio-grisúmetro Hauser.	Diferencias.
14-9-15 (8)	24,70 %.....	24,25 24,25	» »
15-9-15 (9)	16 %.....	15,90 15,90 15,90 15,90	» » » »
15-9-15 (10)	19,95 %.....	20,00 19,65 19,80 19,80	+ 0,19 — 0,16 — 0,01 — 0,01
		Valor medio.	
		19,81	

Estos ensayos me hicieron ver, desde luego, que no se trataba de diferencias debidas a imperfección en la combustión de la mezcla, de la cual, según Bunsen, ya queda un pequeño residuo sin quemar a la ley de 20 por 100 (*), y me incliné a creer que se trataba de la influencia especial (por hidrogenación u oxidación) del níquel, que en el aparato con que se experimentaba formaba los soportes de la espiral de platino del grisúmetro. Por esta razón pensé, desde luego, en sustituír el níquel para los soportes por otros metales, preparando varios aparatos para ejecutar con ellos ensayos comparativos, e hice los referidos soportes de alambres, de oro de ley (750 milésimas) que encontré en el mercado, y, por último, con álambre de platino, el cual, si

(*) Bunsen-Gasometrische methoden-1877, pág. 73; en una mezcla de 26,26 de $H_2 + O$ y 100 de aire (20,71 por 100 de $H_2 + O$) quedan después de la explosión 100,02 de aire.

bien su precio no era prohibitivo, pues sólo se trataba de 7 cm. de alambre de 0,6 mm. de diámetro, que pesaba 0,42 gramos, merecía industrialmente ser tenido en cuenta.

Ahora bien, al empezar esta nueva serie de ensayos, operando con alambre menos alterable que el níquel, del cual los ensayos (1) de la segunda serie con mezcla oxigenada me hacían temer que en ciertas condiciones se oxidasen, y los últimos (7) y (10) me inducían a pensar que pudiese, en otros casos, absorber hidrógeno, hube de observar otras diferencias que no podía atribuír a las mismas causas. Estas diferencias eran debidas, sin duda, a que por estar recién construídos los nuevos eudio-grisúmetros, el cemento que servía de unión a la bola de vidrio del depósito *D* con los casquillos metálicos que lo terminan, estaba todavía a medio fraguar y tenían acción sobre él los gases de la explosión. Como consecuencia de ello y pensando en otras causas posibles de error, fuí conducido a estudiar las distintas circunstancias que pueden producirlos, incluyendo las que podemos designar por *errores procedentes del modo de construcción del aparato.*

Estos errores, según la causa que los produce, son unas veces aditivos, es decir, que dan resultados demasiado elevados, otras son sustractivos, y a veces resultan aditivos o sustractivos, según las condiciones.

A continuación se exponen las causas diversas que motivan dichos errores, y a fin de llamar la atención sobre su calidad, van señalados con las letras (*a*) (*s*) (*v*), según sean de carácter aditivo, sustractivo o variable.

1.° Influencia de la alteración (oxidación o carbonatación) posible del cemento que sirve de unión al depósito del eudio-grisúmetro con las guarniciones metálicas de las llaves (*a*)

2.° Influencia de la oxidación posible de los alambres conductores que sirven de soporte a la espiral de platino, de la soldadura de éstos al casquillo o de la grasa de las llaves (*a*).

3.° Fugas por las llaves del aparato (*a*).

4.° Holguras en las roscas de unión de las llaves del aparato a los casquillos del depósito central e influencia del orificio de las llaves (*s*).

5.° Poros en el referido cemento de unión de estos casquillos al depósito central (*v*).

6.° Posible influencia catalítica del alambre de platino del grisúmetro para mejorar la combustión rápida de la mezcla (*a*).

7.° Influencia de la situación del punto de inflamación de la mezcla explosiva por la chispa eléctrica sobre la mejor combustión de aquélla (*s*).

8.° Influencia del volumen de la cámara de explosión del eudio-grisúmetro sobre las condiciones de combustión de la mezcla (*s*).

9.° Solubilidad relativa en el agua de la cubeta en que se opera, del anhidrido carbónico formado por la combustión de la mezcla (*a*).

Cada una de estas causas de error las he estudiado separadamente, debiendo aquí hacer notar que las cuatro últimas causas guardan relación especial con la proporción de las mezclas explosivas a que nos referimos en las 2.ª, 3.ª y 4.ª serie de ensayos. Con objeto de tener seguridad en el valor de los resultados, el volumen de las distintas partes de los eudio-grisúmetros ensayados fué cuidadosamente calibrado, con agua destilada, por gravimetría, para deducir su constante (*). Paso, pues, a describir los experimentos hechos y resultados obtenidos en el estudio de cada una de estas causas.

1.° *Influencia de la alteración (oxidación o carbonatación) posible del cemento que sirve de unión al depósito del eudio-grisúmetro con las guarniciones metálicas de las llaves.*

(*) La constante es el número por el que hay que multiplicar la contracción leída para deducir la contracción por 100 volúmenes de mezcla.

Ya he dicho antes cómo hube de sospechar esta causa de error al observar diferencias en aparatos recién construídos, que comparaba con otros desde el punto de vista de la segunda causa de error que estudiamos a continuación de ésta; pero habiendo hecho simultáneamente ambos estudios, al comentar esta segunda parte del trabajo van consignados los datos referentes a las dos causas de error en el siguiente cuadro.

El cemento empleado estaba constituído por una mezcla de glicerina y litargirio en las proporciones necesarias para formar un glicerilato triplúmbico.

FECHA	LEY APROXIMADA de la mezcla explosiva.	Naturaleza de los soportes de la espiral de Pt.....	Antigüedad del cemento.....	Contracción por 100 en el eudiogrisúmetro		Diferencias con el de cemento viejo.....
					Valor medio	
23-9-15 (11)	8 % de CH_4 en aire al 25 % de oxígeno.	Plata...	Nuevo..	16,00 15,90 15,70 15,70		+ 0,28 + 0,18 » »
	Idem.....	Níquel..	Viejo...	15,65 15,75	15,70	
24-9-15 (12)	Idem.....	Oro....	Nuevo..	16,10 16,00		+ 0,40 + 0,30
	Idem.....	Níquel..	Viejo...	15,75 15,55	15,70	
25-9-15 (13)	Idem.....	Níquel..	Viejo...	15,60 15,75	15,68	
	Idem.....	Oro....	Usado..	15,80 15,60		+ 0,12 — 0,08
	Idem.....	Plata...	Usado..	15,50 15,60		+ 0,18 — 0,08

FECHA	LEY APROXIMADA de la mezcla explosiva.	Naturaleza de los soportes de la espiral de Pt.	Antigüedad del cemento	Contracción por 100 en el eudiogrisúmetro.		Diferencias con el de cemento viejo
					Valor medio.	
28-9-15 (14)	8 % de CH_4 en aire al 25 % de oxígeno	Platino.	Nuevo..	16,20 16,20		+ 0,48 »
	Idem.....	Níquel..	Viejo...	15,75 15,65 15,75	15,72	
29-9-15 (15)	Idem.....	Plata...	Usado..	15,60 15,70		+ 0,02 + 0,12
	Idem.....	Platino.	Del día anterior	16,00 15,90		+ 0,42 + 0,32
	Idem.....	Níquel..	Viejo...	15,55 15,60	15,58	

Como puede observarse, cualquiera que sea la naturaleza del alambre de los soportes, los resultados obtenidos con el cemento nuevo son siempre mayores que cuando ya ha sido algo usado, dos o tres veces, y en éstos ligeramente superior a los que son ya viejos. No hay que olvidar que los ensayos figurados en este cuadro se refieren al metano, y que habiendo en la mezcla explosiva referida cierta cantidad de oxígeno en exceso del necesario para la combustión, y además anhidrido carbónico, su acción sobre el cemento puede ser a un tiempo de oxidación y carbonatación; pero sobre ello volveremos más adelante.

Esto me hizo pensar en otro medio más directo de adquirir una idea más exacta de la alteración del referido cemento en las condiciones indicadas, y, al efecto, se me ocurrió hacer experimentos comparativos empleando el aparato Hempel-Hauser, pero llenando de agua, en vez de mercurio, la pipeta Hempel-Pfeiffer, para estar en iguales condiciones

que en mi eudio-grisúmetro, e introduciendo oportunamente, a través de aquélla (entre las llaves) una espiral de alambre fino de platino recubierto en algunos puntos del cemento que se estudiaba y el cual se adhería, con cierta dificultad, al alambre formando bolas.

Los resultados primeramente obtenidos fueron los siguientes, operando con mezcla oxhídrica ($H_2 + O$) al 20 por 100 próximamente:

			Difs.
6-11-15.	Contracción por 100 sin alambre en la pipeta...	19,38 o/o	
(15 bis)	Contracción por 100 con alambre recubierto de cemento en algunos puntos...	19,42	+ 0,04
		19,42	+ 0,04

En estos ensayos el cemento tenía dos días de preparado.

Como se ve, las diferencias eran del orden de error del aparato empleado.

Días después repetí estos experimentos con los siguientes resultados:

			Difs.
27-11-15.	Contracción por 100 sin alambre..... .....«.	19,43 o/o	
(15 ter)	Contracción por 100 con alambre y cemento.....	19,58 »	+ 0,15
		19,43 »	

(Continuará.)

Estudio de los isobutilxantogenatos metálicos,

POR RICARDO MONTEQUI DÍAZ DE PLAZA

INTRODUCCION

Zeisse sintetizó en el año 1824 los etilxantogenatos alcalinos, que vienen a resultar de la unión del sulfuro de carbono con el derivado etílico sodado o potasado, según indica la reacción

$$CH_3 - CH_2\ OK + \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} \rangle C = SC \begin{matrix} OCH_2 - CH_3 \\ SK \end{matrix}$$

Obtenidos éstos, y teniendo en cuenta las grandes analogías existentes entre los diversos cuerpos de una misma serie homóloga, ocurrió, naturalmente, preparar compuestos análogos partiendo de otros alcoholes, y se sintetizaron con facilidad los xantogenatos alcalinos correspondientes a los alcoholes metílico—véase la nota bibliográfica (1)—, propílico (2), isobutílico (3), isoamílico (4) y, como más raros que los anteriores, cetílico y glicérico (5), bencílico (6) y alílico (7).

Vista la gran solubilidad de los etilxantogenatos alcalinos en agua, se mezclaron disoluciones acuosas de ellos con otras de sales metálicas, obteniéndose precipitados, entre los que llamó poderosamente la atención el amarillo que producen las sales cúpricas, hasta el punto de referirse a esta propiedad el nombre de los compuestos de que tratamos. Esta reacción ha sido objeto de numerosos estudios, sobre todo desde el punto de vista analítico, tanto cualita-

tivo como cuantitativo. Los demás xantogenatos metálicos han sido muy poco estudiados, quizá por no existir una idea directriz que hiciera interesante su estudio sistemático.

Existe un trabajo de Hlasiwetz (8) sobre los etilxantogenatos de bario, cinc, mercurio, estaño, plomo, arsénico, antimonio, bismuto, cromo, hierro, níquel y cobalto, cuyo trabajo no he podido leer por no existir en Madrid el número de la revista en que se publicó; pero por la referencia del Beilstein -I-884, deduzco que se limita en él a estudiar la preparación de estos cuerpos por precipitación, indicando su solubilidad en algunos disolventes orgánicos y ciertos detalles de cristalización. No sé si fueron analizadas, toda vez que se describe como sal cobaltosa un compuesto que ha resultado ser sal cobáltica (9). Lo mismo puede decirse de un trabajo que existe sobre los alilxantogenatos de potasio, sodio, cinc, plomo, níquel, cobalto, cobre y plata, además de que éstos son menos estables (7).

Mucho más interesante es un estudio de Taruggi y Sorbini sobre el etilxantogenato de arsénico (10), y que para mí ha sido, desde luego, el más sugerente. También es interesante el de Ramberg acerca de la acción de los ácidos que forman complejos y sus sales sobre las combinaciones platoamoniacales (11), en el que describe los compuestos $(C_3 H_5 OS_2)_2 Pt$ y $(C_3 H_5 OS_2)_2 Pt (NH_3)_2$.

Por último, muy recientemente ha publicado León Gómez (12) un trabajo sobre los isoamilxantogenatos alcalinos, en el que hace un estudio de estos cuerpos desde puntos de vista modernos, y cuyo trabajo ha sido, en parte, repetido por nosotros en los isobutilxantogenatos de potasio y sodio.

Faltaba, por tanto, la síntesis y estudio individual y comparativo de una serie de xantogenatos, y con ese objeto emprendimos el presente trabajo.

Elegí los isobutilxantogenatos para que fuera más original, pues solamente existía sobre ellos un estudio muy

somero de los compuestos de potasio y sodio (3), no habiéndose dicho nada de los demás derivados del ácido isobutilxantogénico. De este trabajo sólo he podido leer la correspondiente referencia del Beilstein -I-883.

Y termino esta breve introducción haciendo constar mi profundo agradecimiento a D. León Gómez, que me propuso el tema, guiándome en todo el curso de su realización y dándome cuantas enseñanzas necesité, y a los señores Piñerua, Casares y Hauser, en cuyos laboratorios trabajé sucesivamente, encontrando toda clase de facilidades.

Parte experimental.

I

$SC(OC_4H_9)(SK)$—(188,17). He hecho un estudio cuidadoso de la obtención de este cuerpo con el mayor rendimiento posible, por ser la base de la preparación de todos los demás xantogenatos, excepto el de sodio.

Se obtiene agitando fuertemente una mezcla de potasa acuosa, sulfuro de carbono y alcohol isobutílico, según indica la reacción

$$KOH + CS_2 + C_4H_9OH = C_5H_9OS_2K + H_2O$$

El alcohol isobutílico empleado no contenía más impureza que muy pequeña cantidad de agua, la que no estorbaba para la operación. Purifiqué el sulfuro de carbono destilándole para privarle de casi toda el agua, teniéndole un día sobre cal viva y volviendo a destilar. Este producto se conservó sobre litargirio.

He aquí el modo de operar: Se mezclan cantidades equimoleculares de alcohol isobutílico, sulfuro de carbono y potasa, empleando ésta disuelta en la mínima cantidad de agua (yo usé en todas las obtenciones 37, 38 y 28 gramos, respectivamente). De hacer bien la solución de la potasa depende en mucho el rendimiento que se obtiene; para ello disolvía la potasa en agua a la ebullición, dejaba enfriar, con lo que se separaba, cristalino, un hidrato de hidróxido potásico, cuyos cristales disolvía de nuevo añadiendo agua gota a gota.

Los productos reaccionantes se mezclaron íntimamente por agitación, enfriando, al mismo tiempo, al chorro de la

fuente, el matraz que los contiene. Conviene prolongar esta operación de $^1/_4$ a $^1/_2$ hora. Así se separa abundantemente una masa cristalina de aspecto sedoso, que queda impregnada de un líquido de color rojizo. Este color es debido a sulfucarbonatos que se producen en la reacción, bien solos, bien acompañados de sulfuros (*). Separado este líquido rojizo de la masa cristalina, por filtración a la trompa, se extiende aquélla, comprimiéndola muy bien, sobre plato de porcelana sin barnizar, y se deja estar hasta que pierda el color rojizo y esté completamente seca, recogiendo y guardando este producto. El líquido rojizo se deja evaporar espontáneamente, y cuando está casi seco se separa la parte cristalina a la trompa y los cristales se desecan en el plato como hemos dicho antes.

El isobutilxantogenato así preparado es un polvo blanco amarillento que no contiene sulfuros ni sulfocarbonatos, y sí, como única impureza, algo de potasa, que se manifiesta por la reacción alcalina del producto. Su precipitado con las sales de cobre es ligeramente pardo, virando con rapidez al amarillo de canario. El producto sirve, sin ulterior purificación, para preparar casi todos los demás xantogenatos. El rendimiento en él es, aproximadamente, 45 por 100 del teórico. Para purificarle basta cristalizarle una vez en alcohol absoluto hirviente. El rendimiento en el producto puro es de cerca de un 35 por 100.

Análisis. Determiné en este compuesto el potasio y el

(*) Debo advertir que la tan conocida reacción del níquel con los sulfocarbonatos (13) es debida al sulfocarbonato con impurezas de sulfuros, como resulta siempre de prepararle por el método que ordinariamente se indica para dicho reactivo, pues he podido comprobar que las sales de níquel-amonio dan con los sulfocarbonatos puros un precipitado rojo-granate cristalino, que, por su aspecto microscópico y método de obtención, debe de ser el mismo cuerpo preparado por otro método por Wiede und Hoffmann (14) y de fórmula $CS_3\,Ni\,(NH_3)_3$. Para reconocer si los sulfocarbonatos tienen o no sulfuros, da muy buen resultado el plumbito potásico, que da precipitado negro o negruzco en el primer caso, y rojo anaranjado, como el del sulfuro de antimonio, en el segundo. Los sulfocarbonatos dan, aun cuando no tengan sulfuros, la reacción del nitroprusiato.

azufre. Realicé lo primero disolviendo el producto, en crisol de platino, en ácido sulfúrico diluído, evaporando a sequedad a b. m., calcinando y pesando $SO_4 K_2$. El azufre le determiné por el método de Carius, teniendo el tubo en el horno, aproximadamente, durante seis horas a 200°—250°.

0,7213 gramos del compuesto dan 0,3324 gramos de $SO_4 K_2$
0,1461 » » » » 0,3532 » » $SO_4 Ba$

K por 100 calculado por $C_5 H_9 OS_2 K$. . . .	20,77
K por 100 encontrado	20,71
S por 100 calculado por $C_5 H_9 OS_2 K$. . . .	34,01
S por 100 encontrado	33,20

Magnitud molecular. Fué determinada por ebulloscopia en disolución cetónica. La cetona empleada se purificó por destilación, privándola de compuestos oxhidrílicos por contacto, durante varios días, con cloruro cálcico anhidro.

Durante la determinación no hubo variación de presión, y se comprobó tres veces la constancia en el punto de ebullición. La sal se añadió al disolvente, en las distintas adiciones, sin interrumpir la ebullición y en forma de pastillas que previamente se habían fabricado. Se admitió como constante ebulloscópica de la cetona 1,70.

Los resultados fueron:

L = Peso de la acetona.	p = Peso de la substancia.	Δ = Ascenso en el punto de ebullición.	M = Peso molecular calculado por ese aumento.
Gramos.	Gramos.	Grados.	
19,78	0,1568	0,071	189,6
19,78	0,3464	0,158	188,2
19,78	0,5844	0,256	195,0

Peso molecular calculado por $C_5 H_9 OS_2 K$.	188,17
Peso molecular encontrado	191,00

Propiedades. El isobutilxantogenato potásico es un cuerpo de color blanco, ligeramente amarillento y de sabor

muy amargo. Cristaliza en formas pertenecientes al sistema monoclínico, generalmente en agujas como la de la figura 1.ª Es muy soluble en agua, y sus disoluciones son de color amarillento y neutras al tornasol. Con el fin de ver el grado de disociación de esta sal, realicé determinaciones crioscópicas, cuyos resultados transcribo:

L	*g*	*n*	△	*M*	*x*
	Gramos.		Grados.		
28,6	0,1786	0,034	0,120	96,7	0,951
28,6	0,4600	»	0,310	82,3	»
28,6	1,1702	0,223	0,776	97,2	0,936
28,0	1,8518	0,357	1,238	97,0	0,940

(*L* es el peso del disolvente, corregido teniendo en cuenta el sobreenfriamiento; *g*, los gramos de sustancia añadidos; *n*, el número de moles por litro; △, el descenso observado en el punto de congelación; *M*, el peso molecular aparente, y *x*, el grado de disociación.)

Como se ve, pues, se trata de un cuerpo fuertemente disociado, lo que pone de manifiesto la gran electroafinidad del anión $C_5 H_9 OS'_2$.

El isobutilxantogenato potásico es soluble en alcohol, poco en frío y mucho en caliente, por lo que resulta bueno este disolvente para cristalizarle. Es muy soluble en cetona, y de esta disolución le precipita el benceno en forma de una masa sedosa que se disuelve poco en caliente. También le precipita de la disolución cetónica la ligroina, en cristales muy bien formados. Es apenas soluble en ligroina, benceno, tolueno, éter, sulfuro de carbono y cloroformo.

Figura

Por la acción del calor se descompone sin fundir, desprendiendo un cuerpo de olor muy marcado a cebolla frita y tomando la masa un color, primero amarillo, luego rojo, y

por fin, negro. Cuando la masa está de color rojo, pueden identificarse en ella fácilmente los sulfocarbonatos. El color negro del residuo, que es, principalmente, sulfuro potásico, se debe a partículas carbonosas. Los ácidos, aun los débiles y diluídos, descomponen el cuerpo que estudiamos, dejando libre el ácido xantogénico, que se separa en forma de un aceite amarillento de olor desagradable. Este ácido se descompone al poco tiempo en alcohol isobutílico y sulfuro de carbono.

II

$C_5H_9OS_2Na$ *(172,07)*. Puede prepararse esta sal por un procedimiento completamente correlativo al empleado para preparar la sal potásica. Sin embargo, siendo la sosa menos soluble en agua que la potasa, y, en cambio, más soluble el xantogenato sódico que el potásico, el rendimiento que se obtiene es mucho menor. Por eso es preferible prepararle por el método que indicamos, que es el que emplea Ragg (15) para preparar una disolución de sal sódica, con la que luego obtiene el disulfuro derivado del ácido isobutilxantogénico. Para ello conviene emplear el alcohol isobutílico exento de agua, lo que conseguí disolviendo en él una cantidad prudencial de sodio metálico y destilando.

En unos 20 a 25 gramos de alcohol isobutílico se disuelven 2,3 gramos de sodio metálico. Esta disolución se ayuda calentando al final, con refrigerante de reflujo en el matracito que contiene el alcohol. Cuando hubo terminado, al enfriarse, se solidificó la masa. Sobre ella se añade sulfuro de carbono en exceso y se calienta suavemente, dejando luego las sustancias en contacto unas veinticuatro horas, al cabo de las cuales había entrado en reacción todo el derivado sodado, toda vez que echando un poco del producto

sobre agua, ésta no tomaba reacción alcalina. Se filtra para separar la parte de xantogenato sódico no disuelta en la mezcla de alcohol isobutílico y sulfuro de carbono. Se deja evaporar espontáneamente el filtrado y después en el desecador hasta desecación completa, incorporando este producto al obtenido anteriormente. Si el últimamente obtenido no quedara bien limpio, se le cristaliza en una mezcla hirviente de una a dos partes de cetona *y* nueve de benceno, que le disuelven mucho en caliente, y al enfriarse le deposita casi todo en forma de largas agujas ligeramente amarillentas. El rendimiento es cuantitativo con respecto al sodio empleado.

Análisis. Se determinó el sodío en la misma forma exactamente que el potasio en la sal correspondiente.

0,6730 gramos del compuesto dan 0,2850 gramos de $SO_4 Na_2$

Na por 100 calculado por $C_5 H_9 OS_2 Na$. . , 13,36

Na por 100 encontrado. 13,58

Propiedades. Agujas amarillentas pertenecientes al sistema monoclínico. Más soluble que el compuesto potásico en agua, alcohol y cetona, y casi insoluble en benceno, tolueno, cloroformo y éter. Las demás propiedades son completamente análogas a las de la sal potásica, y de ellas no diremos nada por no repetir. Solamente haremos constar los resultados de las determinaciones crioscópicas realizadas, que, como se ve, conducen a las mismas conclusiones que las hechas al hablar de la sal potásica. Las letras tienen la significación sabida.

L	g	n	$\triangle$	M	x
	Gramos		Grados.		
29,3	0,1776	0,035	0,128	88	0,954
28,6	0,5753	0,117	0,420	89	0,932
29,0	0,8360	0,167	0,602	89	0,932

III

Los compuestos de cesio, rubidio, litio, bario, estroncio calcio y magnesio disueltos en agua, no dan precipitado con las disoluciones de xantogenatos alcalinos, luego sus xantogenatos son solubles en agua. Igualmente ocurre con los compuestos de manganeso. Los de aluminio tampoco producen precipitado; sin embargo, en estos últimos, al cabo de algún tiempo, se obtiene un precipitado granudo de alúmina.

En la obtención de los xantogenatos que vamos a describir en lo sucesivo, no hablaremos de rendimiento, porque se obtienen todos ellos por precipitación en el seno del agua, y esta precipitación es cuantitativa, excepto en los casos que indiquemos. Cuando decimos que preparamos una cantidad determinada de xantogenatos, hacemos referencia a la que se obtiene por vía acuosa, pues siempre se pierde una pequeña parte del producto en la cristalización. Conviene que los disolventes que se empleen para cristalizar estos cuerpos estén exentos de agua.

IV

$(C_5H_9OS_2)Fe'''$ (505,3). Para preparar unos 10 gramos de isobutilxantogenato férrico, se disuelven en poca agua 6,5 gramos de Cl_3Fe, y tratan por una disolución acuosa de 11,28 gramos de isobutilxantogenato potásico, agitando bien y dejando después reposar de doce a veinticuatro horas en sitio fresco, pues la precipitación completa se logra al cabo de algún tiempo.

El precipitado, que está formado casi exclusivamente por xantogenato férrico y algo de hidrato férrico procedente de hidrólisis, se filtra a la trompa, lavándole con un poco

de agua, y después se deja en el desecador hasta que pierda toda la humedad, lo que se consigue pronto, pues el precipitado retiene poca agua. Se disuelve después el producto seco en ligroina hirviente, filtrando y recogiendo más tarde los cristales que se formen por enfriamiento, los cuales se desecan sobre papel de filtro y conservan en un frasco bien tapado. Por evaporación lenta del filtrado pueden obtenerse cristales grandes muy bien formados.

Análisis. Determiné el hierro del compuesto disolviéndole en agua regia, precipitando con amoníaco y pesando $Fe_2 O_3$.

0,8742 gramos del compuesto dan 0,1402 gramos de $Fe_2 O_3$.

Fe por 100 calculado por $(C_5 H_9 OS_2)_3 Fe$. .	11,10
Fe por 100 encontrado	11,22

Propiedades. Es un cuerpo negro que cristaliza en formas del sistema monoclínico, bien agujas, bien prismas, que a veces se maclan, como indica la figura 2, tomando apariencia exagonal. Es insoluble en agua, poco soluble en alcohol frío y algo más en caliente. Muy soluble en cetona, benceno, tolueno, cloroformo, sulfuro de carbono y éter. En todos ellos se disuelve con intenso color rojo pardo. La ligroina le disuelve mucho más en frío que en caliente, y es el mejor disolvente para cristalizarle.

Figura 2

En contacto con el aire húmedo, este cuerpo se altera con facilidad, transformándose en hidrato férrico y desprendiendo olor a alcohol isobutílico, por lo que su alteración se explica por las reacciones.

$$(C_5 H_9 OS_2)_3 Fe + 3 H_2 O = Fe (OH)_3 + 3 C_5 H_9 OS_2 H$$
$$C_5 H_9 OS_2 H = C_4 H_9 OH + S_2 C$$

Por la acción del calor funde a la temperatura de 91° (*),

(*) Los puntos de fusión están sin corregir y determinados con un termómetro que apreciaba grados.

y se descompone a temperatura algo más elevada, produciéndose al final de la descomposición pequeñas explosiones. Hervido con agua, va poco a poco hidrolizándose y transformándose en hidrato férrico. El clorhídrico concentrado le disuelve con facilidad, dejando libre el ácido xantogénico, en el que va disolviéndose el xantogenato férrico no descompuesto, hasta que acaba por atacarle todo.

El ácido sulfúrico concentrado le disuelve primeramente sin que se note alteración alguna, tomando el mismo color que los disolventes orgánicos. Parece, pues, una verdadera disolución física. Este hecho curioso ha sido observado por nosotros también en otros cuerpos de la serie que estudiamos. Al cabo de pocos minutos se descompone el producto, desprendiéndose el cuerpo de olor a cebolla frita, característico de los isobutilxantogenatos al descomponerse.

El ácido nítrico concentrado le ataca con gran violencia. También es soluble en el clorhídrico diluído. Por último, el sulfuro amónico le transforma con facilidad en sulfuro (*).

V

$(C_5H_9OS_2)_3Cr$ *(499,2)*. Para obtener este compuesto se disuelve, en la menor cantidad posible de agua, ocho gramos de alumbre de cromo, que se neutralizan exactamente con amoníaco, y tratan por una disolución acuosa de 11,28 gramos de xantogenato potásico, dejando estar veinticuatro horas. Se forma un precipitado negro-azulado cristalino, que se recoge en el Büchner, y después de bien seco sobre ácido sulfúrico, se disuelve en ligroina o gaso-

(*) No se debe olvidar que se estudian las propiedades de estos cuerpos sobre ellos ya cristalizados, que reaccionan siempre más lentamente que recién obtenidos por precipitación.

lina hirviente, se filtra y deja evaporar, obteniéndose el cuerpo muy bien cristalizado.

Análisis. Determiné el cromo, disolviendo el xantogenato en agua regia, precipitando el cromo al estado de hidróxido con amoníaco y pesando $Cr_2\ O_3$.

0,5707 gramos del compuesto dan 0,0851 gramos de $Cr_2\ O_3$

Cr por 100 calculado por $(C_5\ H_9\ OS_2)_3\ Cr$. .	10,42
Cr por 100 encontrado	10,20

Propiedades. Se presenta este cuerpo cristalizado en octaedros rómbicos de color azul oscuro, casi negros. Se disuelve poco en alcohol frío, con color verde, y algo más en caliente, con color violeta. Es muy soluble, con hermoso color azul violáceo, en cetona, benceno, tolueno, cloroformo, sulfuro de carbono y éter. Se disuelve mucho más en ligroina caliente que en fría, cristalizando por enfriamiento.

Por la acción del calor funde a 120°, y más tarde se descompone, desprendiendo el olor característico.

El agua hirviente no le hidroliza con facilidad.

Es insoluble en el ácido clorhídrico, tanto diluído como concentrado. El ácido sulfúrico en frío no le ataca, pero sí en caliente. El ácido nítrico concentrado sí le ataca, aunque con poca violencia. No es atacado con facilidad por la disolución acuosa hirviente de potasa.

Son dignas de notarse las manifiestas discrepancias existentes entre las propiedades de los xantogenatos de hierro y cromo. En cambio, las de este último son, como ahora veremos, casi coincidentes con las de la sal cobáltica.

VI

$(C_5\ H_9\ OS_2)_3\ Co$ (506,2). El precipitado que los etilxantogenatos producen con las sales cobaltosas, fué considerado por Hlasiwetz (8) como xantogenato cobaltoso, y por tal ha sido tenido hasta que Dubsky (9) reconoció que

en la reacción se producía sal cobáltica. Dicha reacción no es, pues, sencillamente una doble descomposición. Yo me he limitado a preparar la sal cobáltica del ácido isobutilxantogénico, y no he buscado la explicación del hecho de que el precipitado sea de sal cobáltica (que quizá consista en la precipitación simultánea de cobalto metálico, análogamente a lo que ocurre con las sales mercuriosas al precipitarlas con SH_2), porque seguramente estará hecho ya ese estudio para el etilxantogenato, pues del trabajo de Dubsky no he podido leer más que la correspondiente referencia del Zentral-Blatt.

Para preparar el cuerpo que estudiamos se mezclan disoluciones acuosas de 8,7 gramos de $(NO_3)_2\,Co, 6\,aq$, exento de níquel, y 11,3 gramos de xantogenato potásico. Se forma un precipitado verde-negro pastoso, que se deja estar hasta que se endurezca bien. Después de filtrado y bien seco el precipitado, se pulveriza y extrae con ligroina hirviente, obteniéndose, por evaporación de ésta, el cuerpo en cristales bien formados.

Análisis. Determiné el cobalto por electrolisis de la disolución de sulfato doble amoniacal, con adición de sulfito sódico, para evitar la oxidación anódica de la sal cobaltosa. El ataque del compuesto se hizo con agua regia, eliminando con sulfúrico los ácidos nítrico y clorhídrico.

0,6455 gramos del compuesto dan 0,0748 gramos de Co

Co por 100 calculado por $(C_5\,H_9\,OS_2)_3\,Co$.	11,64
Co por 100 encontrado.....	11,58

Magnitud molecular. Las determinaciones de los pesos moleculares de este xantogenato y del de cromo, si no lo suficientemente exactas para que merezcan hacerlas constar, por resultar con un error, por defecto, algo superior al 5 por 100 (quizá porque llevaban mucho tiempo preparados los cuerpos cuando se hicieron), indican, desde luego, magnitud molecular sencil. la

Propiedades. Cuerpo de color verde oscuro, que cristaliza en octaedros rómbicos, iguales a los de la sal crómica. Es poco soluble en alcohol frío y caliente. En cambio, es muy soluble en benceno, tolueno, cetona, sulfuro de carbono, cloroformo y éter, con hermoso color verde cromo. La gasolina le disuelve bastante más en caliente que en frío.

Por el calor funde, con color verde, a 122°, descomponiéndose a temperatura algo más elevada, en forma análoga a los xantogenatos descritos antes.

No le ataca el ácido clorhídrico diluído, ni aun el concentrado y caliente. Tampoco le ataca el ácido sulfúrico concentrado y frío, y aun el caliente con dificultad, a la temperatura de fusión del xantogenato.

El nítrico concentrado le ataca, calentando suavemente, pero sin violencia. El amoníaco no le disuelve, ni le altera el sulfuro amónico. Es insoluble en el cianuro potásico; sin embargo, los xantogenatos no precipitan ni con el cobalto ni con el cobalti-cianuro. Por último, no se disuelve en el xantogenato potásico, ni le altera una disolución hirviente de sulfato cúprico.

VII

$(C_5H_9OS_2)_2Ni$ (356,8). Tenía interés la preparación y estudio de este cuerpo, por haber encontrado datos contradictorios acerca de otros xantogenatos análogos por lo que respecta a su color, pues mientras que dicen que es negro el etilxantogenato de níquel (16), en cambio dicen amarillo el alilxantogenato (6). Esto era extraño, pues el alcohol suele hacer variar muy poco las propiedades del xantogenato. Al fin pude comprobar con el isobutilxantogenato, que se presenta, aparentemente, en dos formas, bien en escamitas de color amarilo de latón, bien en cristalitos casi negros. Como veremos, por las experiencias hechas se deduce que no se trata de dos formas distintas, sino de cristales de distinto grosor.

Las primeras se producen cuando se disuelve el xantogenato en caliente, y se recogen los cristales que se forman por enfriamiento, cuanto más rápido, mejor; las segundas, cuando estos cristales se dejan algún tiempo en contacto con el disolvente (lo mejor, sulfuro de carbono y benceno). Así se explica que se describiera como negro el etilxantogenato de níquel, que se obtuvo por evaporación espontánea de su disolución en sulfuro de carbono, y como amarillo, el alilxantogenato, que se preparó por enfriamiento de la disolución alcohólica saturada en caliente.

Se trata, pues, en mi opinión, de un engrosamiento en los cristales, producido por el contacto con el disolvente, fenómeno general que en este caso presenta la particularidad de verificarse con gran rapidez.

Puede hacerse la siguiente experiencia, que pone con facilidad de manifiesto el fenómeno: se disuelve en benceno hirviente xantogenato de níquel hasta casi saturación, y se enfría al chorro de la fuente. Se forman así laminitas de color latón, que se observan muy bien en el seno del líquido, a pesar del intenso color de éste. Mas si se deja estar unos minutos, ya no se ven aquellas laminillas, sino un polvo negro cristalino.

He aquí el modo de preparar el isobutilxantogenato de níquel:

Para obtener siete gramos de él, se disuelven en agua 5,14 gramos de $SO_4 Ni, 6\ aq.$ exento de cobalto, y se precipita con una disolución acuosa de 7,52 gramos de la sal potásica del ácido xantogénico. De este modo se obtiene un precipitado de color amarillo verdoso, que se separa del agua mediante el embudo de Büchuer, y se deseca sobre plato poroso. Recogido este polvo amorfo, se opera con él de distinto modo, según se quiera obtener el xantogenato que tiene por reflexión color amarillo o el que tiene color negro. En el primer caso lo mejor es disolver el producto en gasolina hirviente, filtrar y enfriar el filtrado al chorro

de agua, separando en seguida el líquido de los cristales mediante la trompa, haciendo fuerte succión. Si se quiere obtener el negro, se disuelve la sal de níquel en benceno hirviente, se filtra y se deja evaporar espontáneamente el filtrado.

Análisis. El análisis de estas sustancias se hizo atacándolas con agua regia y eliminando los ácidos nítrico y clorhídrico mediante el sulfúrico. Fué neutralizado el exceso de ácido con amoníaco, y se añadieron 30 *c. c.* de amoníaco concentrado y cuatro gramos de sulfato amónico, diluyendo con agua hasta formar un volumen de 120 *c. c.* Este líquido fué sometido a la electrolisis en caliente y con electrodos fijos. Duración: $^3/_4$ de hora. El final con sulfuro amónico.

Producto amarillo.

0,8480 gramos del compuesto dan 0,1394 gramos de *Ni*

Ni por 100 calculado por $(C_5 H_9 OS_2)_2 Ni$. .	16,45
Ni por 100 encontrado	16,44

Producto negro.

0,9080 gramos del compuesto dan 0,1513 gramos de *Ni*

Ni por 100 calculado por $(C_5 H_9 OS_2)_2 Ni$. .	16,45
Ni por 100 encontrado.	16,64

Magnitud molecular. La determiné en una mezcla en partes iguales del producto negro y amarillo, por crioscopia en benceno. Éste se purificó por repetidas cristalizaciones. Se admite 50 como constante crioscópica.

L = Peso del disolvente.	g = Cantidad añadida del producto.	Δ = Descenso observado en el punto de congelación	M = Peso molecular calculado por ese descenso.
Gramos.	Gramos.	Grados.	
23	0,2552	0,158	351
23	0,3512	0,220	347

No fué posible hacer más adiciones, porque el producto no se disolvía.

Peso molecular calculado por $(C_5 H_9 O S_2)_2 Ni$ . . 356,8
Peso molecular encontrado. 349,0

Propiedades. El isobutilxantogenato de níquel se presenta, por lo que se refiere a su color, en los dos aspectos ya citados, visto por reflexión; visto por refrección, se observa que ambos cristales son de color amarillo.

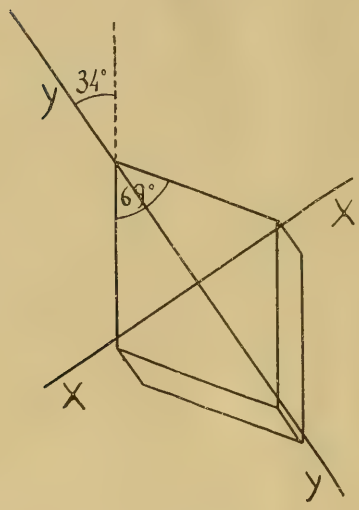


Figura 3

Visto al microscopio, se observa que está constituído por formas del sistema monoclínico, como la que se representa en el esquema de la figura 3. *XX* e *YY* son las direcciones de extinción.

Es poco soluble en alcohol frío y algo más en caliente, con color amarillo. También se disuelve poco en cetona fría, y bastante más en caliente, cristalizando por enfriamiento. Ya hemos dicho su comportamiento frente al benceno y la ligroina. Es bastante soluble en sulfuro de carbono y cloroformo calientes, y es poco soluble en éter. Todas las disoluciones relativamente concentradas de este cuerpo, tienen un color amarillo intenso, casi pardo.

Por la acción del calor funde, tanto el amarillo como el negro, a 137°, con color amarillo pardo, descomponiéndose después. Los ácidos diluídos no le disuelven. El ácido nítrico concentrado le ataca con facilidad. No es soluble en el clorhídrico concentrado, y en el sulfúrico tampoco, en frío. El amoníaco y el cianuro potásico le disuelven con facili-

dad, pero no el xantogenato potásico. El sulfato cúprico no le transforma en xantogenato de cobre.

VIII

$(C_5H_9OS_2)_2Zn$ (364,5). Para preparar siete gramos de este compuesto, se mezclan, poco a poco y agitando, disoluciones acuosas de 5,74 gramos de $SO_4Zn, 7\,aq.$ y 7,52 gramos de xantogenato potásico. Se obtiene así un precipitado blanco, amorfo y granudo, que se separa del líquido por filtración a la trompa, y después de lavado, se deja en el desecador de sulfúrico hasta completa desecación, lo que se consigue con facilidad al cabo de poco tiempo, pues el cuerpo que estudiamos tiene muy poca hidrofilia. Logré cristalizarle en varios disolventes. Lo mejor es disolver el cuerpo en benceno hirviente, filtrar y dejar después estar unas treinta horas, pues a pesar de que el líquido se haya enfriado, la cristalización no aparece en seguida, por ser lentísima, cosa que ocurre, como veremos, con otros compuestos de la serie.

Análisis. Para determinar el cinc disolví el compuesto en agua regia, neutralicé los ácidos con amoníaco y precipité con sulfuro amónico, pesando el cinc al estado de SZn.

0,4487 gramos del compuesto dan 0,1180 gramos de SZn

Zn por 100 calculado por $(C_5H_9OS_2)_2Zn$.	17,93
Zn por 100 encontrado	17,66

Propiedades. Es un cuerpo blanco que se presenta en agujas microscópicas monoclínicas. Es insoluble en agua y fácilmente soluble en alcohol, cetona, benceno hirviente, cloroformo, sulfuro de carbono y éter.

Por la acción del calor se descompone, sin fundir, en forma parecida a los etilxantogenatos alcalinos. El agua hir-

viente no le altera. Los ácidos diluídos le disuelven con dificultad. En cambio le disuelven fácilmente los concentrados, incluso el clorhídrico. Asimismo le disuelven los álcalis fuertes, el amoníaco y el cianuro potásico. Agitado con una disolución de sulfato cúprico, produce xantogenato cuproso.

IX

Mezclando una disolución de vanadato amónico con otra de isobutilxantogenato potásico y acidulando con acético, se producen unas gotas oleosas de color rojo pardo; que deben estar constituídas por $(C_5 H_9 OS_2)_2$, en el que va disuelto el xantogenato de vanadio formado.

Es muy soluble en los disolventes orgánicos. Ciertas dificultades han hecho no poder estudiar por ahora este compuesto. De un modo parecido puede demostrarse la formación de un xantogenato, si se parte de $Cl_3 Vd$.

Si se opera de un modo análogo con un tungstato, no se obtiene xantogenato al acidular, es decir, que aquí no hay reducción, como ocurre con vanadio y molibdeno, ni formación de un xantogenato del ion reducido. Si se partiera de un compuesto más reducido de tungsteno, seguramente se formaría xantogenato, por las razones que veremos en la parte teórica.

X

$(C_5 H_2 OS_2)_2 Ur O_2$. *(568,64)*. Si tratamos una disolución acuosa de una sal de uranilo, por otra de xantogenato potásico, se ve que en el punto donde cae la gota se produce un precipitado rojo, pero agitando, desaparece, quedando el líquido coloreado de amarillo rojizo; si se añade más xantogenato, el precipitado persiste, y acaba por precipitar el uranilo casi completamente. Esto me hizo pen-

sar que el xantogenato de uranilo fuera relativamente soluble en agua, como, en efecto, comprobé después.

He aquí cómo operé para prepararle:

Se disuelven en poca agua cinco gramos de

$$(N\,O_3)_2\ Ur\,O_2\ 6\,aq.$$

y se tratan poco a poco y agitando, por un exceso de una disolución de xantogenato potásico. Se produce un precipitado rojo, que se separa del líquido por filtración a la trompa y después se lava tres o cuatro veces con agua destilada. El producto recogido se extiende bien sobre plato de porcelana porosa y se deja en el desecador de sulfúrico hasta desecación completa. Después se disuelve en cetona, filtra y deja evaporar en sitio seco, recogiendo aquel producto.

Análisis. Determiné el urano disolviendo el cuerpo en agua regia, precipitando el urano con amoníaco al estado de uranato amónico, calcinando y pesando $Ur_3\ O_4$.

0,4090 gramos del compuesto dan 0,1832 gramos de $Ur_3\ O_4$

Ur por 100 calculado por $(C_5\,H_9\,OS_2)_2\ Ur\,O_2$ . .	41,9
Ur por 100 encontrado.	41,1

Propiedades. Es un cuerpo de un color rojo intenso, muy difícil de cristalizar; por evaporación de la disolución cetónica, forma, a veces, masas radiadas cristalinas. Es apreciablemente soluble en agua, con color amarillo rojizo; de esta disolución le precipita el xantogenato potásico, lo que proporciona un bonito ejemplo de acción de masa. Es muy soluble en alcohol, con color rojo, y extraordinariamente soluble en cetona. Es también muy soluble en éter, e insoluble en benceno, sulfuro de carbono, cloroformo y ligroina. De la disolución cetónica precipitan estos últimos disolventes un líquido viscoso de color rojo, que es una disolución del cuerpo en cetona, muy concentrada.

Es muy sensible a la humedad, que le altera, transformándole en un producto amarillo que da efervescencia con

los ácidos y contiene más urano que el xantogenato, desprendiendo olor a alcohol isobutílico. Por el calor se descompone sin fundir, desprendiendo el olor característico de estos cuerpos. Las demás propiedades son las de una sal soluble de uranilo. Los ácidos diluídos ponen en libertad el ácido xantogénico. El amoníaco y la potasa le transforman en el uranato correspondiente. El carbonato amónico le disuelve, con color amarillo. El sulfuro amónico le transforma en seguida en sulfuro de uranilo. El cianuro potásico le transforma en uranato potásico, y, por último, con el sulfato cúprico precipita rápidamente xantogenato cuproso.

XI

$(C_5H_9OS_2)_2Pb$ (505,24). Para obtener cinco gramos de este compuesto, se mezclan disoluciones acuosas de 3,31 gramos de *$(NO_3)_2Pb$* (conviene emplear el nitrato y no el acetato, porque el precipitado se coagula mejor, quizá por formarse en el primer caso *NO_3K,* muy disociado) y de 3,76 gramos de xantogenato potásico, obteniéndose un precipitado blanco amarillento, muy pesado, que da en el agua la sensación de arenilla, lo que hacía pensar que retendría poca agua, como comprobé al filtrarlo en el Büchner. El precipitado se desecó sobre ácido sulfúrico.

El medio recomendado para cristalizar el compuesto etílico correspondiente (alcohol; véase Beilstein, loc. cit.), no es bueno, pues cuando se hierve con alcohol el producto se produce sulfuro de plomo, y además no es grande la solubilidad en caliente. Da mucho mejor resultado operar del modo siguiente:

El precipitado se disuelve en benceno hirviente (se necesita muy poco), se filtra en caliente y se deja enfriar, con lo que cristaliza en parte el producto, completando la precipitación por adición de tres partes de ligroina y separando

los cristales por filtración a la trompa. De esta manera se obtiene casi íntegramente el xantogenato de plomo en bellas laminitas nacaradas.

Análisis. Se determinó el plomo colocando la sustancia en crisol de porcelana y tratándole por unas gotas de sulfúrico concentrado, calcinando y pesando $SO_4\,Pb$.

0,4730 gramos del compuesto dan 0,2820 gramos de $SO_4\,Pb$
Pb por 100 calculado por $(C_5\,H_9\,OS_2)_2\,Pb$. . 40,99
Pb por 100 encontrado. 40,71

Magnitud molecular. Se determinó por crioscopia en benceno. He aquí los resultados:

L	g	Δ	M
Gramos.	Gramos.	Grados.	
24	0,2490	0,100	518
24	0,3950	0,160	514
24	0,5740	0,238	502

Peso molecular calculado por $(C_5\,H_9\,OS_2)_2\,Pb$. 505
Peso molecular encontrado 511

Propiedades. Escamitas blancas pertenecientes al sistema monoclínico. Una forma frecuente está representada en el esquema de la figura 4. XX e YY son las direcciones de extinción. Es insoluble en agua y soluble en alcohol, como ya hemos dicho. Soluble en cetona, benceno y tolueno, precipitándole, de estas disoluciones, la ligroina y la gasolina. Es también fá-

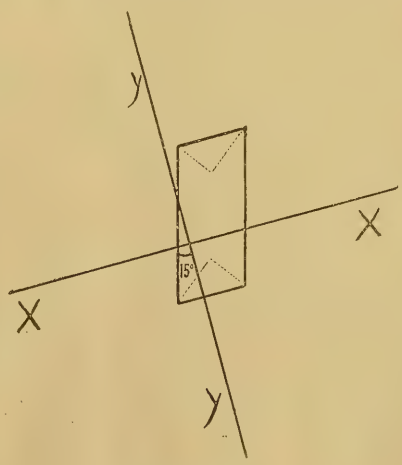


Figura 4

cilmente soluble en cloroformo, sulfuro de carbono y éter.

Por el calor funde, con color amarillento, a la temperatura de 117°, descomponiéndose en seguida. Es fácilmente soluble en ácido nítrico diluído y caliente. El concentrado le ataca con violencia. También se disuelve en clorhídrico concentrado. El ácido sulfúrico diluído le transforma en sulfato.

Se disuelve en la potasa, e hirviendo esta disolución, precipita sulfuro de plomo. Agitado con una disolución de sulfato cúprico, produce fácilmente xantogenato cuproso.

(Continuará.)

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NUMERO

PÁGS.

I.—Don José Echegaray, por *José Rodríguez Mourelo*..... 121
II.—Los poliporáceos de la flora española (estudio crítico y descriptivo de los hongos de esta familia), por *Blas Lázaro e Ibiza*. (Continuación.)..... 137
III.—Eudio-Grisúmetro. Nuevo aparato industrial para el ensayo de los gases combustibles, por *Enrique Hauser*.... 165
IV.—Estudio de los isobutilxantogenatos metálicos, por *Ricardo Montequi Díaz de Plaza*..... 185

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 12 pesetas en España y 12 francos en el Extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, núm. 26, Madrid.

Precio de este cuaderno, 1,50 pesetas.

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV.—NÚMERO 5.
NOVIEMBRE DE 1916

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA RENACIMIENTO
CALLE DE SAN MARCOS, 42.
1916

ADVERTENCIA

Los originales para la Revista de la Academia se han de entregar completos, en la Secretaría de la Corporación, antes del día 20 de cada mes, pues de otro modo quedará su publicación para el mes siguiente.

VI.—Los poliporáceos de la flora española.

(ESTUDIO CRÍTICO Y DESCRIPTIVO DE LOS HONGOS DE ESTA FAMILIA)

POR BLAS LÁZARO E IBIZA.

(Continuación.)

SECCIÓN 4.ª—ERYTHROPUS.

BOLETUS ERYTHROPUS *Pers.*

Sinonimia.

Boletus Satanas Rosk, non Lenz.
Boletus luridus var. *erythropus* Letell.

Iconografía.

Œder. Fl. Dan., lám. 1792 (variedad).
Letell. Fig. des Champ., lám. 612.
Harz. Nat. albild. vorz. Pilze, lám. 56.
Phœb. Deutsch. Crypt., lám. 6, figs. 5 a 7.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 60, figs. 14 a 16.
Noul. et Dass. Tr. des Champ., lám. 5, fig. A.
Barla. Fl. myc. ill., lám. 33, figs. 6 y 7.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo I, lám. 12.
Cavara. Fung. mang., lám. 31.
Roll. Atl. des Champ., lám. 84, fig. 188.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 45.

Descripción.—Sombrerillo muy grueso y muy convexo, de diez á doce centímetros de diámetro, con la superficie superior de color ocráceo o pardusco claro y cubierta de una pruina pulverulenta, de unos cinco centímetros de altura por casi otro tanto de diámetro máximo. Pedicelo grueso, muy ventrudo, tomentoso, amarillento y cubierto hasta su

base por una reticulación de rojo intenso y anaranjado, dominando el último color en la parte superior y en la base el rojo oscuro. Carne abundante, compacta, de sabor dulzaino y algo viroso, de color amarillento pálido y turbio, que por la acción del aire pasa sucesivamente de un azul verdoso a un violáceo pálido y grisáceo. Tubos delgados y libres, de color amarillo algo verdoso, que llegan hasta el pedicelo. Poros de color rojo sanguíneo, algo oscuro, formando una superficie casi plana y sin depresión central. Espora elipsoidea, de unas doce μ en su mayor dimensión.

Habitación.—Aparece durante el verano en el suelo de los bosques, preferentemente en los de coníferas y en los países montañosos.

Area.—Encuéntrase en nuestra península reducida, según parece, a algunas localidades pirenaicas y de la región septentrional.

Observaciones.—Existiendo indudable analogía morfológica por la crasitud del sombrerillo y el grosor del pedicelo y cierta afinidad en las coloraciones, por lo menos en cuanto al predominio del rojo se refiere, no es de extrañar que a veces se produzca cierta confusión entre esta especie y el *Boletus luridus* Schœf., como puede advertirse que ha ocurrido a algunos botánicos antiguos. Así el nombre de *Boletus Satanas,* nombre bien elocuente en cuanto a la mala fama del hongo a quien se aplica, fué empleado por Rostkovius para designar el que hoy llamamos *Boletus erythropus,* Pers., mientras que el llamado *Boletus Satanas* por Lenz, corresponde al ya descrito *Boletus luridus* Schœff. Por esta razón creemos útil consignar las diferencias que de un estudio comparativo de ambos se deducen.

El *Boletus erythropus* Pers. presenta siempre el sombrerillo pardo claro; la superficie inferior o porífera presenta una brusca y acentuada depresión alrededor del ápice del pedicelo; éste, aunque muy grueso, es, en los ejemplares

completamente desarrollados, más bien fusiforme que ovoideo; la reticulación o jaspeado de la parte superior del pedicelo es puramente roja, de un tono sanguíneo o de cinabrio, sin nada de amarillo.

El *Boletus luridus* Schœff. tiene generalmente el sombrerillo oscuro y solamente su var. *griseus* pudiera, en efecto, confundirse; la superficie porífera no aparece deprimida alrededor del ápice del peciolo, por lo que los tubos llegan a estar en contacto con éste; el pedicelo, más corto y más grueso, es francamente ovoideo; en los ejemplares adultos la coloración del jaspeado de la parte superior del pedicelo ostenta predominante el color amarillo.

BOLETUS CALOPUS *(Schœff.) Krombh.*

Sinonimia.

Boletus terreus Schœff.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 315.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 27.
Fries. Swerig. atl. Swamp., lám. 69.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 37 figs. 1 a 7.
Saund et Sm., Myc. ill., lám. 14.
Harz. Nat. albild. vorz. Pilze, lám. 69.
Lucand. Champ. France, lám. 170.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 60, fig. 1 a 4.
Britz. Bolet., fig. 14.
Aranz. Setas país vasco, lám. 36.

Descripción. — Sombrerillo hemisférico y después convexo, de diez a quince centímetros de diámetro, grueso, con la superficie superior tomentosa y de color pardo oliváceo no muy intenso. Pedicelo grueso, casi cilíndrico, de color amarillento en su ápice y en el resto intensamente rojizo o pubescente, en la parte superior que está en contacto

con los tubos presenta una reticulación de líneas blanquecinas o encarnadas. Carne compacta, de color de crema amarillenta, que azulea al aire marcadamente. Tubos adheridos al pedicelo, delgados y finos, de color amarillo pálido y luego verdosos. Poros redondos, de color crema o amarillento pálido, que por el contacto se manchan de azul verdoso. Esporas elipsoideas, de unas diez y seis μ en su mayor dimensión y con tres o cuatro puntitos traslúcidos en su exospora.

Habitación.—En los bosques de coníferas, especialmente en los situados en las montañas, durante el verano y el otoño. Nunca abundante.

Area.—Sólo está comprobada su existencia en las vertientes del Pirineo y en la región septentrional.

Observación.—Esta especie es venenosa.

BOLETUS ÆREUS *Bull.*

Sinonimia.

Boletus iridœus Rostk.

Iconografía.

Michœl. Führ. für Pilz., tomo II, fig. 39.
Láz. Fot. Hist. Nat., lám. 1, fig. 218.
Roll. Atl. des Champ., lám. 82, fig. 183.
Mig. Krypt. Fl. tomo III, lám. 1, 44.
Dumeé. Nouv. Atl. Champ., serie I, lám. 44.

Descripción.—Sombrerillo hemisférico y luego convexo, de seis á doce centímetros de diámetro, con el borde marcadamente agudo, consistente, cuya superficie superior lisa y de color castaño o pardo negruzco, es pubescente o vellosa y presenta pequitas muy pequeñas de vellosidad grisácea. Pedicelo piriforme, de seis a ocho centímetros de

altura, muy grueso en la base, lampiño, de color pardo amarillento claro, con vistosa reticulación que le cubre hasta más de su mitad. Carne abundante compacta, tierna, blanca, enrojecida bajo la cutícula, que amarillea muy ligeramente por la acción del aire, sabrosa y olorosa. Tubos blanquecinos, libres y delgados. Poros redondeados, blancos y después amarillos y claros. Esporas elipsoideas, de quince a veinte μ. de diámetro, con la exospora provista de puntuaciones traslúcidas.

Habitación.—En los bosques sombríos, durante la estación estival.

Area.—Se ha comprobado su existencia en la mitad septentrional de la Península.

Observaciones.—Es una especie comestible y bastante buena; acaso tan estimada como el *B. edulis.*

BOLETUS DURIUSCULUS *Schultz.*

Iconografía.

Gillet. Hymen., lám. 427.
Boud. Ic. myc., tomo I, lám. 150.

Descripción.—Sombrerillo bastante convexo, de ocho a doce centímetros de diámetro, cuya cara superior aparece teñida de matices que varían desde el gris rojizo oscuro hasta el pardo castaño. Pedicelo ventrudo en su mitad y algo adelgazado hacia los extremos, de siete a catorce centímetros de altura por tres a cuatro de diámetro en su porción más gruesa, con la superficie algo escamosa sembrada de puntitos y líneas negruzcas. Carne consistente y blanca, que expuesta al aire adquiere pronto tonos rojizos tenues, que pasan luego a ceniciento azulado. Tubos delgados, de doce a quince centímetros de longitud. Poros de un blanco amarillento muy débil. Esporas alargadas, de ocho por quince μ.

Habitación.—Hállase en fin de verano y comienzos de otoño en los bosques, jardines y choperas de las orillas de los ríos.

Area.—Comprobado hasta hoy en las regiones septentrional y central y en las provincias del Nordeste.

BOLETUS OLIVACEUS *Schœff.*

Sinonimia.

Boletus tessulatus Rostk.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 105.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV. lám. 32.
Ventur. Myc. del agr. Bresc., lám. 36, fig. 3 y 4.

Descripción. - Sombrerillo convexo, de seis a ocho centímetros de diámetro, con la superficie superior de color pardo oliváceo y como empolvada o pruinosa. Pedicelo fusiforme, con la parte inferior más ancha, de color amarillo pálido, con reticulación blanquecina en la porción superior y punteado de rosado o rojizo en la inferior. Carne dura, blanca, de color crema, que azulea por la acción del aire. Tubos finos, sinuados, amarillentos, después oliváceos. Poros redondos de color amarillo de limón. Esporas elipsoideas, alargadas, de más de diez y siete μ en su dimensión mayor y con dos a cinco puntuaciones traslúcidas en la exospora.

Habitación.—En los bosques muy poblados y sombríos, en verano y otoño.

Area.—Tan sólo se ha comprobado en algunos puntos de la región septentrional. Siempre rara.

Observaciones.—Es una especie venenosa.

BOLETUS APPENDICULATUS *Schœff.*

Sinonimia.

Boletus radicans Rostk.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 130.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 26.
Luc. Champ. France, lám. 323.
Britz. Bolet., fig. 13.
Pat. Tab. anal., lám. 664.
Bern. Champ. Roch., lám. 48, fig. 1.

Descripción. — Sombrerillo convexo y grueso, de diez a veinte centímetros, con la superficie superior parda o de color bayo claro al principio, después rojo pardusca. Pedicelo grueso y alto, carnoso, con ensanchamiento basilar bulbiforme y con algunos filamentos radiciformes, de coloración dominante amarillo pálida, pero con una reticulación fina de venillas blancas en la parte superior y frecuentemente manchado de rojizo en la inferior. Carne compacta, tierna, algo dulzaina, de color amarillo, algo rosada en la base del pedicelo, y que azulea en contacto del aire. Tubos largos, sinuados, delgados, amarillentos. Poros pequeños, redondeados formando una superficie deprimida en su centro, de color amarillo de azufre, que por la presión pasa al verde sucio. Esporas elipsoideas, de unos doce μ, con dos puntitos traslúcidos en la exospora.

Habitación.—En los bosques, y preferentemente en los de suelo arenoso y cubierto de hojas en descomposición, durante el verano.

Area.—Hallada hasta hoy en las regiones botánicas oriental y meridional.

SECCIÓN 5.ª—EDULIS

BOLETUS EDULIS *(Battr.) Bull.*

Sinonimia.

Ceriomyces crassus Battr.
Boletus esculentus Pers.
Tubiporus edulis Paul.
Tubiporus autumualis Paul.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., láms. 134 y 135.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 37.
Bull. Champ. de la France, láms. 60 y 494.
Sow. Engl. Fung., láms. 111 y 419.
Fries. Swerig. Atl. Swamp., lám. 13.
D'Orbig. Dict. d'Hist. nat., lám. 7.
Ventur. Myc. agr. Bresc., lám. 8.
Badh. Escul. Mushr., lám. 3, figs. 1 y 2.
Gott Halm., Pilz. Samm., fig. 109.
Eloffe. Champ. com., lám. 2 figs. 1 a 3.
Huss. Ill. of Brit. Myc., I, lám. 88.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 31.
Noulet et Dass. Trait. des Champs., lám. 2 y 3.
Viv. Fung. Ital., lám. 25.
Tratt. Fung. austr., fig. 34.
Humm. Prakt. Pilz., lám. 2, fig. 8.
Harz. Nat. albild. vorz Pilze, láms. 40 y 41.
Fabre-Guill. Champ. com., I, lám. 37.
Gonn. et Rabh. Myc. eur., VII, lám. 1.
Lenz. Nutzl., Schwæmm., fig. 34.
Mull. et Busch. Crypt. ill., lám. 2, fig. 3 (la fig. 4 representa una variedad).
Leuba. Champ. com., lám. 30.

Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 61.
Swensk Bot. lám. 197.
Sic. Hist. nat. Champ., lám. 50.
Roum. Crypt. ill., fig. 213.
Bel. Champ. du Tarn., lám. 2.
Britz. Bolet., lám. 17.
Lorin. Essb. und. gift. Schwæmm, lám. 4, fig. 4.
Vitt. Fung. mang., fig. 22.
Bull. soc. myc. fr., VIII, lám. 2, fig. 2.
Barla. Fl. myc. ill., lám. 34.
Boyer. Champ. com. et ven., lám. 43.
Gillet. Hymen., lám. 441.
Cordier. Champ. France, lám. 34.
Duf. Atl. Champ., lám. 55.
Gauth. Champ. lám. 2, fig. 2.
Aranz. Setas país vasco, lám. 33.
Cavara. Fung. mang., lám. 28.
Láz. Hongos comest. lám. 4, fig. 1.
Dumeé. Nouv. Atl. Champ., serie I, lám. 45.

Descripción.—Sombrerillo convexo, de ocho a veinte centímetros de diámetro, rara vez más, con la superficie superior bastante convexa y de color ocráceo oscuro o francacamente pardusco. Pedicelo recio, de seis a veinte centímetros de altura y dos a cuatro de diámetro, más delgado en la parte superior, muy engrosado en la base cuando es joven, de color blanquecino, amarillento o leonado claro, con visible reticulación de líneas coloreadas sobre un fondo casi blanco, reticulación que a veces se extiende hasta cerca de la base. Carne abundante, tierna, pero compacta, con sabor dulce y olor agradable, blanca, rojiza bajo la cutícula y que no cambia de color por la acción del aire. Tubos largos blanquecinos y luego amarillo verdosos, que no llegan hasta el pedicelo por la depresión muy marcada que presenta en su centro la cara interior. Poros pequeños blancos al principio

y luego de un amarillo sucio. Esporas de quince a diez y siete μ, con tres puntitos traslúcidos en la exospora.

Habitación.—Frecuente en el suelo de los bosques de toda especie de árboles (Cupulíferas, Betuláceas, Salicáceas, Abietáceas, etc.), durante todo el año, excepto en el invierno.

Area.—Hállase distribuído por todas las comarcas de la Península.

Observaciones.—Esta especie es comestible y la más estimada de todas las de esta familia de hongos, siéndolo también mucho las especies que más se aproximan en su característica, y que un clasificador poco práctico pudiera confundir con ella.

El sombrerillo varía bastante por su tamaño, mayor o menor grosor y convexidad de su cara superior, y sobretodo por la coloración más o menos intensa de ésta; pero como todas estas variantes forman una serie continua, por existir todas las gradaciones intermedias, no creemos que en ellas deba fundarse la distinción de variedades, por lo que sólo proponemos una fundada en la ausencia de reticulación.

Variedad **lævigatus:** fácil de distinguir del tipo porque el pie no presenta reticulación ninguna, ni aun en el ápice, dibujándose en vez de ésta algunos pliegues anchos y muy poco profundos a lo largo del pie hasta cerca de la base.

Esta variedad la he hallado solamente en Plencia (Vizcaya) y en Cangas de Onís (Asturias).

BOLETUS BULBOSUS *Schœff.*

Sinonimia.

Boletus edulis Bull. var. *bulbosus.*
Boletus crassipes Schum. non Schœff.

Iconografía.

Michœl. Führer, tomo I, lám. 1.
Roll. Atl. des Champ., lám. 81, fig. 182.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I. 42.

Descripción.—Especie que difiere poco de la anterior, distinguiéndose principalmente por la forma del pedicelo, muy engrosado en la parte inferior, hasta ser piriforme, con diámetro dos ó tres veces mayor en esta parte que en la superior; pero para ello es preciso que este carácter se observe en hongos ya adultos, con el sombrerillo grande y bien abierto, pues en los ejemplares del *edulis* que comienzan á desarrollarse el pedicelo es también piriforme, carácter que no conserva al llegar a la plenitud de su desarrollo, porque al crecer el pedicelo va ensanchándose su parte superior, hasta igualar casi el diámetro de la porción inferior.

Habitación.—En los bosques humíferos y en los prados entre árboles, en verano y otoño.

Area.—Comprobado hasta hoy únicamente en los Pirineos y en la región septentrional.

BOLETUS IMPOLITUS *(Letell.) Fries.*

Sinonimia.

Botetus sapidus Harz.
Boletus edulis Rostk. non L.
Boletus dulcis Letell.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 108.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 36.
Fries. Sw. atl. Swamp., lám. 42.
Letell. Fig. des Champ., lám. 614.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 74, fig. 8 a 11.

Harz. Nat. albild. vorz Pilze, lám. 51.
Luc. Champ. France, lám. 324.
Gillet. Hymen., lám. 447.

Descripción.—Sombrerillo grueso y convexo, de diez a veinte centímetros de diámetro, con la superficie superior de color ocráceo muy claro, finamente aterciopelada cuando joven, después rizada, granulosa y resquebrajada. Pedicelo grueso, engrosado en la base, finamente pubescente, de color amarillo pálido y con manchas y líneas parduscas. Carne blanca tierna, algo amarilla debajo de la cutícula, con sabor dulzaino y olor agradable. Tubos libres, que no llegan al pedicelo, amarillo pálidos, manchados de verde. Poros redondos pequeños, de color amarillo de azufre formando una supercie deprimida en el centro. Esporas elipsoideas, alargadas, de más de trece μ en su mayor dimensión.

Habitación.—En los bosques de coníferas durante la estación veraniega.

Area.—Bien comprobado solamente lo ha sido en el Oeste, Norte y Nordeste de la Península.

Observaciones.--Esta especie es comestible.

BOLETUS RETICULATUS *Schœff.*

Sinonimia.

Boletus edulis Bull. var. *reticulatus.*

Iconografía.

Bull. Soc. myc. franc., tomo VIII, lám. 2, fig. 1.
Roze et Rich. Atl. des Champ. lám. 38.
Gillet. Hymen. lám. 440.
Schœff. Fung. qui in Bav., lám. 108.
Boud. Ic. Myc., tomo I, lám. 146.
Roll. Atl. des Champ., lám. 84, fig. 187.

Descripción.—Sombrerillo hemisférico al principio, después abierto y convexo, de diez a veinte centímetros de diámetro, cuyo grueso, incluyendo la capa tubífera, puede pasar de seis centímetros, con la superficie superior de color pardo claro, finamente pubescente al principio, que luego presenta una reticulación muy marcada por finísimas grietas que en la película abre la sequedad del aire. Pedicelo muy grueso e inflado, aun en el estado adulto, de seis a siete centímetros de altura por tres a cuatro de diámetro mayor, del mismo color que el sombrerillo y cubierto casi todo él de una fina reticulación en relieve, de coloración más intensa que el fondo. Carne abundante de color blanco lechoso, que no cambia de color por el aire ni la presión y con olor y sabor débil. Tubos bastante largos, hasta de dos centímetros o más, blancos al principio, amarillentos luego y finalmente de color aceitunado. Poros pequeños, redondeados o poligonales, que presenta las mismas variantes de coloración que los tubos y que forman una superficie muy marcadamente deprimida alrededor del pedicelo.

Habitación.—En los claros de los bosques, especialmente bajo los castaños y robles, en fin de verano y otoño.

Área.—No es raro en las provincias de la región septentrional, generalmente abundante en las praderas pobladas de árboles.

SECCIÓN 6.ª—BADIUS.

BOLETUS VARIEGATUS *(Schœff.) Swartz.*

Sinonimia.

Boletus aureus Schœff.
Boletus subtomentosus Krombh. non Fr.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 115.

Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 16.
Fries. Sw. atl. Swamp., lám. 66.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 34, figs. 15 a 18, y lámina 75, figs. 7 a 14.
Gott. Halm. Pilz. Samm., fig. 113.
Harz. Nat. albild. vorz Pilz., lám. 15.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 55, figs. 7 a 10.
Luc. Champ. France, lám. 48.
Lenz. Nutzl. Schwæmm, fig. 39.
Bull. Soc. myc. fr., VIII, lám. 5, fig. 3.
Gillet. Hymen., lám. 475.
Pat. Tabl. anal., lám. 668.
Duf. Atl. Champ., lám. 61.
Roll. Atl. des Champ., lám. 83, fig. 185.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo I, lám. 8.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 46, B.
Dumée. Nouv. Atl. Champ., serie II, lám. 44.

Descripción.—Sombrerillo convexo, de seis a ocho centímetros de diámetro, con el borde algo ondeado y con la superficie superior de color amarillo pálido u ocráceo, sembrada de eminencias granulares pardas y barnizada por un liquido que la hace resbaladiza y como enjabonada. Pedicelo medianamente grueso, cilíndrico y compacto, de color amarillo de paja, blanco en la base. Carne tierna, amarillenta, que azulea ligeramente en contacto del aire y con olor desagradable que recuerda el del cloro. Tubos adheridos, amarillentos. Poros bastante grandes, de color oliváceo y al fin pardo ocráceo, formando una superficie plana o convexa, no umbilicada. Esporas elipsoideas, pardo leonadas, de unas doce μ en su diámetro mayor.

Habitación.—En los pinares en verano y otoño.

Area.—Comprobado en la región central de España.

BOLETUS BADIUS *(Krombh.) Fries.*

Sinonimia.

Boletus gelatinosus Krombh.
Boletus spadiceus Krombh. non Fr.
Tubiporus fistulosus Paul.

Iconografía.

Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 5.
Fries. Sw. atl. Swamp., lám. 50.
Klotzch. Fl. Boruss., lám. 379.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 36, figs. 12 a 18.
Roze et Rich., Atl. des Champ., lám. 55, figs. 14 a 16.
Luc. Champ. France, lám. 122.
Fl. Bat., lám. 804.
Bull. soc. myc. fr., VIII, lám. 3, fig. 3.
Lenz. Nutzl. Schwæmm., fig. 35.
Gillet. Hymen., lám. 437.
Michœl. Führ. für Pilz, tomo I, lám. 11.
Aranz. Setas país vasco, lám. 38.
Roll. Ath. des Champ., lám. 80, fig. 179.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 44, B.
Dumée. Nouv. Atl. Champ., serie I, 49.

Descripción.—Sombrerillo grueso, casi hemisférico, de cinco a nueve centímetros de diámetro, blando, con la superficie superior lisa y viscosa cuando joven y luego pubescente, cuyas coloraciones oscilan entre el bayo y el pardo rojizo oscuro, bastante homogéneo. Pedicelo de color amarillento pálido, con pruina o pubescencia pardusca. Carne blanda, dulce, de color casi blanco o de un amarillento muy pálido y algo azulada en los bordes, que se enverdece cuando se frota o comprime. Tubos adheridos, sinuado deprimidos. Poros poligonales, bastante anchos, amarillo-pálidos, que por el tiempo o la presión se cambian en azul verdoso, formando

una superficie plana, y sin depresión central. Espora elipsoidea, de unas quince μ en su mayor dimensión.

Habitación.—Hállase en los bosques de coníferas en verano y otoño.

Area.—Es frecuente en las regiones botánicas del Norte, Este y Centro de la Península.

Observaciones.—A pesar de sus caracteres de sospechoso es una especie comestible.

BOLETUS CHRYSENTEVON *Bull.*

Sinonimia.

Boletus radicans Quel. non Pers.
Boletus pascuus Krombh.
Tubiporus marmoratus Paul. pars.

Iconografía.

Bull. Champ. de la France, lám. 190, fig. 3 y M.
Bel. Champ. du Tarn., lám. 4.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 16, fig. 15 a 17.
Eloffe. Champ. com., lám. 3, fig. 3.
Leuba. Cham. com., lám. 29.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 55, figs. 17 a 19.
Quel. Champ. Vosg. Jura, lám. 16, fig. 4.
Britz. Bolet., fig. 10.
Bern. Champ. Roch., lám. 50, fig. 2.
Pat. Tabl. anal., lám. 671.
Gillet. Hymen., lám. 444.
Cordier. Champ. France., lám. 38, fig. 1.
Sturm. Deutsch. Pilze, lám. 19, fig. 1.
Duf. Atl. Champ., lám. 60.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo I, lám. 10.
Aranz. Setas país vasco, lám. 31, b.
Mass. Brit. Fung., lám. 27, fig. 3.

Roll. Atl. des Champ, lám. 80, fig. 180.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I. 43.
Dumeé. Nouv. Atl. Champ., serie II, lám. 41.

Descripción.—Sombrerillo medianamente grueso, convexo o casi plano al final, de cinco a ocho centímetros de diámetro, con la superficie superior finamente tomentosa, de coloración pardo-leonada, con tendencia al amarillento o al rojo ladrillo, enrojeciendo siempre cuando va a terminar su vitalidad; con gran frecuencia esta superficie aparece dividida en áreas poligonales irregulares pequeñas y desiguales, separadas por grietas que muestran en su fondo la carne enrojecida. Pedicelo de tres a siete centímetros de altura, amarillento, más o menosrayado o punteado de rojizo, con estrías finas o líneas salientes. Carne blando-amarillenta, roja bajo la cutícula, y que apenas azulea por la acción del aire. Tubos largos, amarillos, considerablemente acortados en su contacto con el pedicelo. Poros angulosos, de color sulfúreo al principio y algo verdosos después, formando una superficie ligeramente deprimida en su centro. Esporas elipsoideas, de doce a trece μ, con tres o cuatro puntuaciones traslúcidas en la exospora.

Habitación.—Se encuentra en los bosques sombríos durante el verano y otoño.

Area.—Bien comprobada solamente parece estarlo en las provincias vascongadas y en Cataluña.

Observaciones.—Los hongos de esta especie son comestibles.

BOLETUS SANGUINEUS *(Sow.) With.*

Sinonimia.

Boletus rubellus Krombh.
Boletus communis Sow. non Bull.

Boletus lilaceus Rostk.
Boletus cramesianus Secr.
Tubiporus erythrocephalus Paul.

Iconografía.

Sow. Engl. Fung., lám. 225.
Luc. Champ. France, lám. 24.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 59, figs. 4 a 6.
Gillet. Hymen., lám. 436.
Aranz. Setas país vasco, lám. 37.

Descripción.—Sombrerillo convexo, de cuatro a siete centímetros de diámetro, con la superficie superior lisa y lampiña viscosa, y de un color rojo de sangre. Pedicelo largo, de más de un decímetro, liso y delgado, de color homogéneo, que varía del amarillento pálido al rojizo, con líneas o manchas rosadas o purpúreas. Carne blanda, con sabor acídulo débil y color de crema casi blanca, que adquiere después tonos rosados. Tubos adheridos al pedicelo, amarillo pálidos y al fin verdosos. Poros angulosos, anchos, desiguales, de color amarillo vivo e intenso y luego anaranjados, formando una superficie no umbilicada. Espora elipsoidea, de quince a diez y ocho μ, con la exospora adornada de papilas traslúcidas.

Habitación.—Se encuentra, en verano, sobre el suelo en los bosques húmedos y sombríos, especialmente en aquellos en que dominan las hayas.

Area.—Hállase comprobado en Navarra y en las provincias vascongadas.

BOLETUS PORPHYROSPORUS *Fr.*

Sinonimia.

Boletus fuscoalbus Sow.

Iconografía.

Sow. Engl. Fung., lám. 3.
Britz. Bolet., fig. 23.
Sterb. Theatr. Fung., lám. 3.
Gillet. Hymen., lám. 426.
Michœl. Führer., tomo III, fig. 47.
Boud. Ic. Mye., tomo I, lám. 149.

Descripción. —Sombrerillo hemisférico y después convexo, de ocho a doce centímetros de diámetro, con el borde algo aguzado y con la superficie superior cubierta de tomento fino y aterciopelado, de color pardo oliváceo, bastante homogéneo, pero que al fin aparece enrojecido en algunos puntos. Pedicelo grueso, macizo, pardo negruzco, casi tan oscuro como el sombrerillo, con la superficie aterciopelada. Carne compacta, blanca, con olor penetrante, que azulea rápida e intensamente en contacto del aire, virando después al pardo. Tubos casi totalmente libres, de color gris pálido u oliváceo, bastante largos en la zona media. Poros anchos, poligonales, de color gris oliváceo o apenas rojizo, que por la presión de los dedos se tiñen de azul verdoso, y que exprimidos entre papel dan a éste un color verde intenso. Esporas elipsoideas, de unas doce μ en su eje mayor, con dos o tres puntos traslúcidos en su exospora.

Habitación.—Durante el verano y comienzo del otoño en los bosques montuosos.

Area.—Comprobada su existencia en Navarra y en toda la región septentrional.

Observaciones.—Esta especie es considerada como uua de las más francamente tóxicas del género *Boletus.*

BOLETUS RADICANS *Perz.*

Sinonimia.

Boletus pulverulentus Opat.

Tubiporus longipes Paul.

Iconografía.

Quel. Champ. Vosg. Jura., lám. 16, fig. 13.
Gotth. Hahn. Der Pilz. Samm (2.ª edición), fig. 110.
Opatowsky. Bolet., lám. 1.
Dufour. Atl. des Champ., lám. 61.

Descripción.—Sombrerillo grueso y convexo, con el borde arrollado hacia dentro, de cinco a siete centímetros de diámetro, con la superficie superior pubescente y aun casi tomentosa, cuya coloración varía del ocráceo verdoso al rubio ceniciento. Pedicelo macizo, prolongado y radiciforme en su base, consistente, pubescente o pruinoso, de color de crema, amarillento u ocráceo, que se mancha de pardo por el rozamiento. Carne tierna, de color amarillo pálido, que azulea rápidamente por la acción del aire. Tubos adheridos al pedicelo, amarillentos. Poros anchos, angulosos, formando una superficie no deprimida, amarillo pálidos, que por el tacto y la presión se manchan de verde y de azul. Esporas elipsoideas, de doce a catorce μ de diámetro.

Habitación.—En los bosques de las regiones montuosas, durante la estación otoñal.

Area.—Solamente está comprobada su existencia en las provincias vascongadas.

BOLETUS MITIS *Krombh.*

Sinonimia.

Boletus bovinus Rostk. non L.

Iconografía.

Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 36, figs. 8 a 11.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 4.
Lucand. Champ. de la France, lám. 297.

Britz. Bolet., fig. 6.
Gillet. Hymen., lám. 577.

Descripción. —Sombrerillo convexo por el haz, y al fin algo deprimido en su centro, de cinco a ocho centímetros de diámetro por tres a cuatro de grueso en su centro, con la superficie superior lisa, amarillo lívida u ocráceo pálida, parda en seco, algo rojiza y hacia el borde ligeramente azulada. Pedicelo macizo, de cuatro a cinco centímetros de altura, marcadamente adelgazado en su mitad inferior, de color leonado rojizo. Carne abundante, amarillenta pálida o de color de badana clara, que se enrojece débilmente por la presión, con sabor ligeramente dulzaino. Tubos de mediana longitud, hasta de dos centímetros los mayores, de color amarillento pálido. Poros angulosos, desgarrados, desiguales, de color amarillento verdoso. Esporas de ocho a diez μ de diámetro, elipsoideas, amarillento verdosas.

Habitación.—En los pinares, durante el fin del verano y el otoño, con frecuencia formando corros.

Area. —Hasta ahora solamente he comprobado esta especie en algunas localidades del centro de España, y nunca en abundancia.

BOLETUS VERSICOLOR *Rostk.*

Iconografía.

Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV., lám. 10.
Gillet. Hymen., lám. 446.
Pat. Tabl. anal., fig. 669.
Boud., Ic. Mye., tomo I, lám. 143.

Descripción.—Sombrerillo de cuatro a siete centímetros de diámetro, convexo, y al fin plano y aun algo cóncavo, con la superficie superior aterciopelada, pruinosa, de coloración que varía del rosado al rojo sanguíneo. Pedicelo de cuatro

a ocho centímetros de altura y mediano grosor, consistente, con la superficie como pruinosa o empolvada, de color amarillento pálido, algo enrojecido en su mitad inferior, cubierta de una puntuación pardo rojiza finísima. Carne tierna, de color amarillo de limón, rojiza bajo la cutícula, y que azulea por la acción del aire. Tubos medianos, amarillo verdosos y adherentes al pedicelo. Poros angulosos o sinuosos, de color amarillento térreo, que al fin se enverdece, formando una superficie no umbilicada. Esporas elipsoideas, alargadas, de ocho por catorce μ.

Habitación.—Hállase en verano y otoño en los sitios sombríos, en los bosques y praderas y aun en los campos cultivados.

Area.—Hasta hoy únicamente se ha comprobado su existencia en el Norte, Nordeste, Noroeste y en algunas comarcas del Centro.

BOLETUS PRUINATUS *(Bull.)* Fr.

Sinonimia.

Boletus communis Bull. non Sow.
Boletus cupreus Schæff.

Iconografía.

Bull. Champ. de la France, lám. 493, figs. B y C.
Schœff. Fung. Bav., lám. 133.
Sicard. Hist. nat. Champ., lám. 53, fig. 276 bis.
Gillet. Hymen., lám. 572.

Descripción.—Sombrerillo bastante convexo, casi giboso en su centro, de cinco a seis centímetros de diámetro, con la superficie superior lampiña, de color bayo rojizo, enturbiado por una pruina pulverulenta de color blanco o grisá-

ceo. Pedicelo cilíndrico, estrecho, de cuatro a seis centímetros de altura, lampiño, amarillo claro, complicado hacia la base con multitud de rayas y puntitos purpurescentes. Carne compacta y consistente, de color amarillento débil y turbio, algo rojiza bajo la cutícula, y que se enverdece y enrojece por la acción del aire; sabor casi dulzaino. Tubos finos, adheridos al pedicelo, amarillentos. Poros formando una superficie no umbilicada, algo poligonales, pequeños y de color amarillo. Espora elipsoidea, de unas quince μ en su mayor dimensión.

Habitación.—Aparece en los bosques de suelo arenoso durante el estío.

Area.—Provincias de la región cantábrica y, aunque raro, en las formaciones de bosque de la central.

BOLETUS ARMENIACUS *Quel.*

Iconografía.

Quelet. Champ. Vosg. Jura, 13: suplemento, lám. 8, fig. 11.

Descripción.—Sombrerillo convexo de tres a siete centímetros de diámetro, con la superficie superior entre pubescente y tomentosa, de color amarillo rojizo, manchado de rosa, grosella o amatista, y predominando, al fin, el color de albaricoque maduro. Pedicelo delgado y algo ondulado, casi radiciforme en su base, pruinoso o levemente tomentoso en su superficie, de coloración dominante rojiza o rosada, atenuada en amarillenta en ambos extremos. Carne consistente, con sabor dulce, de color amarillo pálido, que se cambia después en azulada o rosada. Tubos de color amarillo pálido. Poros con el borde rugoso y dentado, después redondeados, y de color amarillo pálido, que por el rozamiento o la presión se tiñen de azul, virando luego al

verde botella. Esporas elipsoideas, oliváceas, de diez a trece μ, con la exospora sembrada de papilas traslúcidas.

Habitación.—En los bosques de suelo arenoso, tanto en los de coníferas como en los de cupulíferas y otros, durante el verano.

Area.—Hasta hoy solo puedo certificar de su existencia en la región septentrional.

(Continuará.)

EUDIO-GRISÚMETRO

(NUEVO APARATO INDUSTRIAL PARA EL ENSAYO DE LOS GASES COMBUSTIBLES)

POR ENRIQUE HAUSER.

(Continuación.)

Los elevados resultados del segundo de estos ensayos los atribuí a estar sucia el agua de la pipeta, que parecía haber arrastrado sobre sus paredes finas gotitas de mercurio. Como por otra parte la superficie del cemento que cubría el alambre era muy pequeña, estos resultados sólo podían conducirme a suponer que el cemento usado no tenía gran tendencia a oxidarse por la explosión, y que ese error podía ser sobrepasado fácilmente por otras causas de oxidación bien distintas, tales como la oxidabilidad de la grasa de las llaves puesta en exceso y la de las soldaduras de los soportes de los alambres a los casquillos metálicos del depósito *D*.

Mientras tanto, hacía otros ensayos, sustituyendo el cemento referido (glicerilato de plomo) por el llamado de dentista (probablemente oxifosfato de bismuto o cinc) con los que hice los siguientes ensayos comparativos:

FECHA	MEZCLA APROXIMADA	Clase del cemento.	Soportes de la espiral de platino.	Contracción por 100.
27-11-15	20 % (H_2 + O)..	De dentista....	Plata.....	19,30 19,30
(15)		De plomo (viejo)	Plata.....	19,30 19,30
			Platino.....	19,30

Como estos resultados no expresaban diferencias apreciables en la alteración de ambos cementos por los gases de la explosión, hice otras experiencias comparativas con mezclas oxhídricas al 24 por 100 y al 16 por 100 próximamente de ($H_2 + O$), operando en casi todas ellas contradictoriamente con el eudio-grisúmetro con cemento de dentista y el aparato Hempel-Hauser, obteniendo los siguientes resultados:

FECHA	LEY APROXIMADA de la mezcla.	CONTRACCIÓN POR 100					
		En el aparato Hempel-Hauser		En el eudio-grisúmetro.			
			Media.	*Cemento.*	*Soporte.*		*Diferencias.*
11-2-25 (17)	24 % (H_2+O).	23,99 23,90	23,945 »	Dentista	Plata...	24,06 24,06	+0,115
2-12-15 (18)	Idem.	24,10		Dentista	Plata...	24,06 24,30 24,20 24,20	—0,04 +0,20 +0,10 +0,10
3-12-15 (19)	16 % (H_2+O).	15,64		Dentista Glicert.° plomo.	Plata... Platino.	15,80 15,83	+0,16 +0,16

Como vemos en esta serie, los resultados son algo más elevados en el eudio-grisúmetro que en el aparato tipo, concordando, sin embargo, entre sí los de los eudio-grisúmetros con distinto cemento y soporte. Esto me hizo pensar en otras causas de que me ocuparé luego (5.° y 6.°); pero entretanto llegué a la conclusión de que el cemento de dentista no presentaba ventaja alguna especial sobre el que venía usando, teniendo en cambio el inconveniente, para la construcción, de un fraguado demasiado rápido, y para su conservación el de desmoronarse fácilmente al dejar el aparato secarse al aire.

Mientras tanto estudiaba la causa 5.ª de error (poros en el

cemento), tratando de sustituir a un cemento que se solidificaba por fraguado y que podía ser poroso, otro que fijándose por fusión y enfriamiento pudiese ser más compacto, pero también hube de investigar las condiciones de alterabilidad del cemento empleado a base de plomo. En efecto, sucede en el cemento recién fraguado y más lentamente con el ya viejo, que si abandonamos unos trozos de este cemento bajo el agua destilada y al contacto del aire, se les ve cubrirse de una capa blanca que se destaca fácilmente por agitación, enturbiándose el agua, o, dicho de otro modo, que se verifica una hidrolisis del cemento, liberándose un poco de hidróxido de plomo que puede absorber anhidrido carbónico. Como por otra parte la glicerina es un cuerpo combustible, aunque difícilmente, hube de pensar en transformar ese cemento en otro más estable (*). Mi propósito era convertirle en un cemento completamente mineral, y a ello fuí conducido, pensando en el modo de endurecer las pastillas de los acumuladores a base de plomo, en lo que tenía antigua experiencia. Al efecto, supuse que tratamientos sucesivos por ácido sulfúrico de concentración creciente, no sólo sulfataría el óxido de plomo que hubiese en exceso, sino que la afinidad del ácido sulfúrico por la glicerina para formar con ella los ácidos sulfoglicéricos contribuiría a facilitar la transformación, al menos hasta cierta profundidad del cemento empleado, en sulfato plúmbico (**).

Entonces emprendí unos ensayos comparativos entre dos eudio-grisúmetros, en uno de los cuales no se había hecho

---

(*) En realidad la glicerina del cemento se quema a expensas del óxido de plomo que se reduce al estado metálico, cosa fácil de comprobar calentando en una llama una pastilla de cemento hasta su inflamación en un punto.

(**) En una pastilla de glicerilato de plomo, partida en dos, después de sometida a la sulfatación, lavada y seca, se observa que la capa de sulfato no llega a un milímetro de espesor.

ningún tratamiento al cemento, y otro en que éste había sido tratado sucesivamente por mezclas de ácido sulfúrico con tres vols. de agua, primero, luego con ácido y dos volúmenes de agua y, por último, con mezclas de partes iguales de ácido sulfúrico y agua (antes se le había dado un lavado con una solución débil de cromato potásico, sin obtener ventaja alguna contra la hidrolisis).

La mezcla explosiva empleada contenía el 20 por 100 próximamente de $(H_2 + O)$, y los resultados obtenidos, como sigue, no nos acusan diferencias de importancia:

FECHA	TRATAMIENTO del cemento plúmbico.	Contracción por 100.	Soportes de la espiral de platino.
16-12-15 (20)	Sulfatado (antes cromatado)....	19,70 19,62 19,62	Platino.
	Sin tratar (viejo) .	¿19,50? 19,60 19,60	Plata.

En otros ensayos hechos al siguiente día, encontré diferencias que atribuí entonces a oxidaciones incluídas en la segunda causa de error, lo que me condujo a suspender momentáneamente estos ensayos. Más adelante (Febrero 1916) pude ver que el cemento sulfatado se hidrolizaba también, aunque menos que el primitivo, liberándose un poco de hidrato plúmbico del sulfato, que puede absorber algo del ácido carbónico procedente de una combustión (p. e. del metano); esto es fácil comprobarlo dejando entrar, después de varias explosiones, en el depósito del eudio-grisúmetro un poco de ácido sulfúrico diluído, con lo que puede observarse entonces un ligero desprendimiento de anhidrido carbónico de la superficie del cemento.

Todo esto me hizo pensar en el medio de evitar esa hidrolisis del cemento sulfatado, y por fin encontré que siendo

para ello conveniente agua que contuviese una corta cantidad de sales, el efecto deseado podía conseguirse añadiendo al agua destilada uno por mil de su peso de alumbre potásico, cuya sal presenta además la ventaja de ser un coagulante para las materias en suspensión que puedan enturbiar el agua, lo que facilita las lecturas.

Por lo demás, la conductibilidad eléctrica de la solución es bastante pequeña porque a la simple vista no puede observarse electrolisis al hacer un ensayo grisumétrico con corriente continua.

Para llegar a ese resultado hice el siguiente experimento (7-11 Agosto 1916). Se prepararon con una misma mezcla cinco pastillas de glicerilato plúmbico; después de dejarlas fraguar bien durante tres días, se sometieron tres de ellas al tratamiento con ácido sulfúrico antes indicado, observándose que todas desprendían algo de ácido carbónico, lo que indicaba haber un exceso de $Pb\ O$ y estar éste algo carbonatado. Después de los tres tratamientos sucesivos por la disolución cada vez más concentrada en $SO_4 H_2$, fueron bien lavadas con agua estas tres pastillas, colocándose cada una en un tubo de ensayo, conteniendo agua destilada el primero, solución al 1 por 100 de sulfato de aluminio el segundo, y solución al 1 por 100 de alumbre potásico el tercero; al mismo tiempo se ponían en un vasito con agua destilada las otras dos pastillas sin tratar.

El resultado fué el siguiente:

Las pastillas sin tratar enturbiaron el agua considerablemente.

La pastilla sulfatada núm. 1 produjo un ligero enturbiamiento en la parte inferior del tubo.

En la núm. 2 sólo se produjo un ligerísimo enturbiamiento coposo, debido, sin duda, a la hidrolisis del sulfato alumínico, lo que también se producía en el vaso que contenía su disolución.

En el tubo núm. 3 no hubo enturbiamiento alguno.

En consecuencia de éste preparé una disolución de alumbre potásico al 1 por 1.000 en agua destilada, y decantando la disolución al 1 por 100 que cubría la pastilla del tubo núm. 3 la lavé con la disolución al 1 por 1.000, dejándola recubierta por ésta, sin que al cabo de cuarenta y ocho horas se notase el menor enturbiamiento (*).

Sin embargo, si abandonamos varios días la pastilla sulfatada en la disolución de alumbre al 1 por 1.000, se observa un ligero enturbiamiento que atribuyo a que el ácido sulfúrico de la disolución es absorbido lentamente por el óxido de plomo no sulfatado del interior de la pastilla, y esto me conduce a pensar en la conveniencia de renovar con cierta frecuencia (cada dos o tres días) el agua con que se opera en este aparato para contrarrestrar los efectos de la hidrolisis.

2.° *Influencia de la oxidación posible de los alambres conductores que sirven de soporte a la espiral de platino, de la soldadura de éstos al casquillo, de la grasa de las llaves, etcétera* (a).

Por los experimentos que acabo de referir se venía en consecuencia de las causas de error por exceso debidas al empleo de un cemento fresco, pero como esto podía ser debido, en parte, a absorción por el óxido de plomo del mismo, de algo de anhidrido carbónico, pensé en hacer una serie de experimentos con mezcla oxhídrica, con lo cual evitaba además todo error debido a la solubilidad del ácido carbónico en el agua del tubo inferior *t* del aparato. Pero al hacer este estudio había que tener una idea del poder oxidante relativo de las mezclas explosivas empleadas.

En la mezcla explosiva (metano y aire al 25 por 100 de *O*) de los ensayos hechos para el estudio de la primera causa de error, la cantidad de oxígeno libre, puesto que el

(*) Al final de este trabajo se verán los resultados obtenidos en los aparatos con cemento sin tratar y tratados por ácido sulfúrico.

metano consume el doble de su volumen, sería $92 \times 0{,}25 - 2 \times 8 = 23 - 16 = 7$ por 100. En el caso de una mezcla oxhídrica al 20 por 100 $(H_2 + O)$, el oxígeno sobrante sería $80 \times 0{,}21 = 16{,}8$ por 100. Ahora bien, como la potencia calorífica del metano es algo más que el triple de la del hidrógeno y la ley de éste en su mezcla explosiva es de 13,33 por 100, mientras la ley del metano es cerca de dos tercios de ésta, resulta que la cantidad de calor desprendido en la mezcla de metano es doble para una cantidad menos de la mitad de oxígeno libre, por lo cual ambas mezclas pueden considerarse *prácticamente* equivalentes desde el punto de vista de su poder oxidante; cálculo cuya exactitud no puede llevarse muy lejos si no tenemos en cuenta los calores específicos de las dos mezclas gaseosas, que no son iguales. Sin embargo, para el estudio que perseguimos la aproximación es suficiente (*).

(*) Si prescindimos de las diferencias de los calores específicos de los gases procedentes de la combustión de ambas mezclas, tendremos:

Oxígeno sobrante de la combustión de la mezcla de aire al 25 por 100 de oxígeno y metano en 100 partes $= 0{,}25\ (100 - CH_4) - 2\ CH_4$.

Oxígeno sobrante de la combustión de la mezcla oxhídrica y aire en 100 partes $= 0{,}21\ (100 - 1{,}5\ H_2)$.

Calor de combustión de un volumen molecular de	CH_4 =	2135.
» » »	H_2 =	690.
Relación entre ambos calores.....		3,09.

Refiriendo todos los valores a igual volumen de mezcla es evidente que para igual poder oxidante, conforme a nuestros razonamientos, el calor desarrollado en la combustión del volumen de gas empleado ha de estar en razón inversa del de oxígeno sobrante de ella, de manera que tendremos:

$$\frac{2135 \times CH_4}{690\ H_2} = \frac{0{,}21\ (100 - 1{,}5\ H_2)}{0{,}25\ (100 - CH_4) - 2\ CH_4}$$ y si ponemos en vez

de CH_4 su valor 7,85 por 100 y llamamos x a la cantidad equiva-

Al efecto hice los siguientes ensayos comparativos con soportes de plata y platino:

FECHA	LEY APROXIMADA	CONTRACCIÓN POR 100				
		En el aparato Hempel-Hauser.		En el eudio-grisúmetro Hauser.		
			Media.	*Soportes.*		*Diferencias.*
8-10-15 (21)	20 % (H_2+O).	19,63 19,63	19,63 »	Plata...	19,70 19,60 19,60	+0,07 —0,03 —0,03
11-10-15 (22)				Plata...	19,60 19,60	
				Platino	19,65	+0,05

Esto nos indica que era indiferente el empleo de los soportes en plata o platino.

Como a consecuencia de los ensayos (5) (6) y (7) que estaban en contradicción con los (8) (9) y (10), llegué a temer la influencia de los soportes de níquel, y mi experiencia ulterior me hacía creer que sobre todo en el ensayo (10) se trataba de un caso de fuga por las llaves del aparato, de-

---

lente de hidrógeno, tendremos

$$\frac{3{,}09 \times 7{,}85}{x} = \frac{0{,}21\,(100 - 1{,}5\,x)}{0{,}25\,(100 - 7{,}85) - 15{,}70} = \frac{0{,}21\,(100 - 1{,}5\,x)}{23{,}04 - 15{,}70}$$

$$\frac{24{,}26}{x} = \frac{21 - 0{,}315\,x}{7{,}34}$$ de donde $0{,}315\,x^2 - 21\,x + 178 = 0$, de lo

que se deduce $x = \frac{21 \pm \sqrt{441 - 224{,}3}}{0{,}63} = \frac{21 \pm \sqrt{216{,}7}}{0{,}63} =$

$$= \frac{21 \pm 14{,}7}{0{,}63} \quad \frac{35{,}7}{0{,}63} = 56{,}60\ \% \quad \frac{6{,}3}{0{,}63} = 10{,}0\ \%$$

cuyo segundo número se aproxima al indicado (13,33 %). La empleada por mí contenía 19,50 % de (H_2 + O), o sea 13 % de H_2, mezcla la más baja para combustión completa y de mayor poder oxidante que la otra.

cidí hacer un ensayo en este sentido cuando con el perfeccionamiento del aparato, en 1916, podía ser eliminada dicha causa de error.

Las primeras pruebas se hicieron comparando a sí mismo un eudio-grisúmetro último modelo con soportes de níquel (que estaba sumergido durante la explosión) mediante seis ensayos consecutivos, obteniendo los resultados siguientes después de haberse comprobado por otros ensayos preliminares que el aparato funcionaba debidamente:

FECHA	LEY APROXIMADA	Contracción observada	Constante del E. G..	Contracción por 100...	Media.....	Diferencias.
5 12-16 (22 bis).	19,60 por 100.....	9,23	2,119	19,56	19,54	+ 0,02
		9,20	»	19,49		— 0,05
		9,22	»	19,54		»
		9,20	»	19,49		— 0,05
		9,25	»	19 60		+ 0,06
		9,23	»	19,56		+ 0,02

En vista de estos buenos resultados, hice la comparación de éste con otro eudio-grisúmetro sumergido, con soportes de platino, obteniendo los resultados que se indican en el siguiente cuadro, operando con mezcla oxhídrica a cerca del 20 por 100 de $(H_2 + O)$.

FECHA	NATURALEZA de los soportes de la espiral de platino.	Contracción observada	Constante del E. G..	Contracción por 100...	Media.....	Diferencias extremas.
6-12 16 (22 ter)	Níquel.....	9,20	2,119	19,49	19,54	0,11
		9,25	»	19,60		
	Platino..... ...	7,95	2,47	19,64	19,59	0,13
		7,95	»	19,64		
		7,90	»	19,51		

resultados que, después de los obtenidos en el ensayo anterior, he considerado satisfactorios.

Como consecuencia de los resultados anteriores, quise ver si no sufría oxidación la soldadura de estaño plomo que unía los soportes a los casquillos de latón de las llaves. Al efecto, hice el siguiente experimento comparativo, operando con una mezcla al 20 por 100 de $(H_2 + O)$, próximamente, con el aparato Hempel-Hauser, haciendo la explosión de la referida mezcla en la pipeta Hempel-Pfeiffer, en la que en el caso indicado se introducía un alambre de latón del mismo diámetro que el de los soportes, en el que se había dejado en varios puntos gotitas de la soldadura estaño-plomo. Los resultados fueron los siguientes:

FECHA		Contracción por 100 observada.
18-12-15 (23)	Sin alambre estañado.....	19,40
	Con ídem íd.....	19,38

Como las diferencias estaban dentro de los límites de error del aparato con que se operaba, y que conocía desde larga experiencia, no continué con más ensayos sobre dicho punto.

Antes de pasar más adelante debo señalar aquí un error posible, procedente del empleo de agua conservada largo tiempo en las cubas profundas de celuloide que se emplean corrientemente con estos aparatos. De todos es sabido que el celuloide emite, cuando está recién fabricado, vapores de alcanfor y del disolvente empleado en su fabricación, por lo cual estaba en lo posible que los vapores emitidos por la parte de esas sustancias volátiles que se disolviesen en la cuba, viniesen a perturbar los resultados de mis ensayos.

Al efecto hice varios experimentos comparativos; primero recogí (3-12-15) el aire procedente de llenar con él un eudio-grisúmetro en la referida cuba, y lo transvasé a un grisúmetro Schöndorff de gran sensibilidad, operando

sobre mercurio, sin que la incandescencia del platino produjera contracción alguna. Después hice una prueba comparativa con un grisúmetro mío de gran sensibilidad también, por ser de poco diámetro el tubo inferior, y operando indistintamente en cuba de vidrio (6-11-15) o de celuloide, en la cual había conservado el agua dos días, no obtuve contracción alguna.

Como no disponía en esos días de cuba de celuloide recién construída, no repetí estos experimentos, pero si, como he indicado más arriba, se varía frecuentemente el agua de la cuba, no parece admisible que tal causa de error posible pueda alcanzar un valor apreciable en estos aparatos.

Otro punto de interés que observar era la influencia posible de un exceso de grasa en las llaves del eudio-grisúmetro. Aquí pueden presentarse dos casos bien distintos. Primero, que un exceso de esta grasa venga a depositarse sobre la espiral de platino, en sus soportes o en la punta de platino; segundo, que ésta venga a extenderse por las paredes interiores del depósito *D*.

El primer caso ocurre raras veces, cuando alguna partícula que ha obstruído parcialmente el orificio de la llave es arrastrada por el agua al vaciar la cámara de explosión, *D*, viniendo a depositarse sobre uno de los puntos indicados. El efecto correspondiente he podido observarlo casualmente al hacer unos experimentos acerca de la causa 6°, operando en una pipeta Hempel-Pfeiffer, en cuyo interior había colocado una espiral de platino, sobre la que vinieron a depositarse unas partículas de grasa amarilla (de maquinaria), semi-sólida, que vi fundirse y ennegrecerse al paso de la llama de la explosión de mezcla exhídrica de cerca de 20 por 100 $(H_2 + O)$.

Los resultados fueron:

			Diferencias.
27-10-15	Sin grasa en exceso.	19,53	0,36
(24)	Con ídem íd.	19,89	

Lo que nos daba un error, al menos, seis veces mayor que el corriente, entre dos determinaciones, en el aparato Hempel-Hauser con que operé.

En el segundo caso, grasa extendida sobre las paredes, resultaba más difícil el estudio, pues exceptuando que haya partículas de grasa adheridas a las paredes del depósito, las que por tener cierto espesor puedan quemarse por la superficie que mira al interior del depósito, en cambio, si la grasa ha llegado a extenderse uniformemente sobre la superficie interna del depósito, como el espesor de éste es muy pequeño y se halla enfriado por la pared del depósito, la grasa participa de ese enfriamiento, y no tiene tiempo de oxidarse superficialmente de un modo apreciable en el corto espacio de tiempo que dura una explosión. En cambio, el engrasado de la superficie del depósito tiene el inconveniente de modificar la constante del aparato, pues, como es cosa bien conocida, cuando la superficie interna de una vasija está engrasada, el volumen de agua contenido hasta una misma marca, que saldrá al verterla, será mayor que si estuviera limpia, en la porción que en este caso se adhiere a las paredes. Ahora bien: si el tubo inferior, *t*, del eudiogrisúmetro está limpio y el depósito se ensucia por grasa, el volumen útil de éste habrá aumentado, y la relación del primero al segundo, que es lo que constituye la constante del aparato, habrá disminuído, y como siendo la ley de la mezcla la misma, la contracción aumenta en lo que la constante disminuye, cometeremos un error si no conocemos la disminución de esa constante. Es evidente que el valor de esta relación depende, en cada caso, de las dimensiones respectivas de cada una de las partes del aparato; pero refiriéndonos al aparato en estudio, diremos que mientras el

tubo *t* limpio dió en los respectivos contrastes un volumen de 11,04 cc. en los dos casos, el del depósito *D*, medido, dió, estando grasiento, 45,98 cc., y limpio 45,72, resultando las constantes respectivas $100 \times \frac{11,04}{45,96 \times 12} = 2,0008$ y $\frac{11,04}{45,72 \times 12} \times 100 = 2,012$, es decir, un error relativo de $\frac{2,012}{2,001} = \frac{1,006}{1,0005}$, es decir, de 0,55 por 100, comparable al que tratamos de evitar, mientras que en condiciones normales el error de determinación de la constante no excede de 0,1 por 100.

A fin de tratar de ver la influencia de la oxidación de la grasa en este segundo caso, hice algunos experimentos que por las razones antes dichas no fueron del todo concluyentes, observando bruscas variaciones, debidas a fugas por las llaves unas veces, y probablemente a variación en la constante otras.

Primeramente quise probar empleando glicerina, en vez de grasa, para las llaves, cosa que había ensayado con éxito en alguna ocasión en llaves de cristal esmerilado; pero eso, que resultaba posible en superficies mates, no era factible en llaves metálicas de superficie brillante, aun renovando para cada serie de ensayos la glicerina. La contracción observada en el eudio-grisúmetro (núm. 103), con soporte de plata y cemento glicero-plúmbico, fueron, con mezcla oxhídrica de cerca de 20 por 100 $(H_2 + O)$, de 19,50 por 100 la primera vez, y 20,70 por 100 y 21,10 por 100 las siguientes, a causa de fugas.

Con exceso de grasa amarilla en otro aparato (núm. 104), con soportes de platino y cemento glicero-plúmbico, fueron

(18-12-15) 19,60 y 19,65, sin exceso de grasa en las llaves.
(25) 19,71, 19,71 : 19,65, 19,60, con exceso de grasa, en los que se observa la tendencia a disminuir las contracciones, una vez oxidada la grasa superficialmente.

Empleando vaselina en vez de grasa amarilla, y poniendo

aquélla en exceso, se observan resultados del mismo orden (E. G. núm. 103) en las contracciones.

(22-12-15) (26) 20,20 por 100, 19,70 por 100, 19,60 por 100, aunque nada nos asegura que en la primera determinación no hubiese fuga, pues la vaselina no engrasa bien.

Estos trabajos nos hacen ver que la grasa amarilla da buenos resultados, y que sólo estando en exceso tal que llegue a pasar al interior del depósito *D*, se notan sus inconvenientes. Ello me hizo pensar, tratando de aquilatar más, en el empleo de una grasa de mayor adherencia aún a las llaves metálicas y de menos poder de extensión, por ser menos flúida, propiedades que encontré reunidas en el sebo, y con el cual continué mis ensayos después de bien desengrasados los eudio-grisúmetros que me habían servido en los experimentos que acabo de referir, y en los que luego describiré.

3.° *Fugas en las llaves del aparato.*—Antes de seguir más adelante debo decir que las experiencias de que ahora hablo, y que se describen con la segunda causa de error para no alterar el orden del método descriptivo, fueron las últimas ejecutadas antes de transformar el eudio-grisúmetro en el último modelo; en efecto, habiendo terminado el estudio de las diferentes causas de error del referido aparato, y sustituído por el sebo las otras grasas, encontré, en los primeros resultados obtenidos al hacer dicha sustitución, diferencias que ya no podía atribuir más que a pequeñas fugas en las llaves (algo lastimadas en esas últimas pruebas). Esto me hizo pensar que si bien la existencia de una fuga podía fácilmente deducirse de la comparación de los valores de las contracciones, pues esa causa de error conducía a un error por exceso generalmente mayor que todos los demás reunidos, sin embargo resultaba evidente que el aparato industrial que aquí se estudia presentaría siempre una imperfección, comparado a mi grisúmetro, si no había medio de asegurarse, como en éste, antes de hacer las se-

gundas lecturas, de la existencia de una fuga, por hallarse totalmente rodeadas de agua las llaves del aparato. Atendiendo a estas consideraciones, llegué, por fin, a modificar el eudio-grisúmetro en la forma que se describirá más adelante.

4.º Holguras en las roscas de unión de las llaves del aparato a los casquillos del depósito central, e influencia del orificio de las llaves (s).

Mientras al haber fugas en el aparato los errores son aditivos, pues el volumen de gas que se escapa es mayor que la contracción correspondiente a la parte del gas combustible que aquél contiene, en cambio, si por defecto del ajuste del aparato existen huecos que, por la presión de la explosión, almacenan una pequeña cantidad de gas, sin darle tiempo de quemarse, y éste retorna al depósito después de la explosión, retorno que se encuentra favorecido por la depresión subsiguiente a la misma, la contracción se encuentra entonces disminuída del volumen de ese gas.

Que esta causa de error podría existir llegué a asegurarme experimentalmente utilizando un eudio-grisúmetro en el que las roscas de los casquillos no ajustaban bien, y en el cual, después de sumergido en agua, se dejaba entrar ésta por el tubo inferior, cerrando la llave núm. 2 cuando el depósito *D* estaba medio lleno; haciendo entonces un vacío relativo por el tubo superior, estando abierta la llave número 1, era fácil ver salir burbujas de aire de la rosca del casquillo inferior.

A este efecto hice los siguientes ensayos en un eudiómetro (*), con manifiestas holguras en la rosca, que unas veces se dejó seca y otras untada de glicerina para rellenar el espacio libre, que fué sustituída, por último, con una papilla de caolín y agua.

Los ensayos se hicieron con mezcla oxhídrica al 20 por 100 $(H_2 + O)$ próximamente.

(*) Eudio-grisúmetro sin espiral de platino.

Fecha.	Estado de las roscas.	Contracción por 100.
11-11-15 (27)	Seco	19,50
	Idem	19,35
	Glicerinada	19,80
12-11-15 (28)	Al desmontar al siguiente día el eudiómetro para ver el estado de las roscas, se observa que éstas saben a glicerina, se glicerinan nuevamente	
	Glicerinada	19,90
	Idem	19,90
	Seca	19,90
	Idem	20,00
	Idem	19,80
	Con papilla de caolín	20,00

Más adelante, al hacer experimentos sobre la 6.ª causa de error, tuve ocasión de observar en dicho eudiómetro, modificado con arreglo al último modelo de eudio-grisúmetro, los efectos de la causa de error, debida a holguras en las roscas, por ir éstas muy mal ajustadas. Los resultados obtenidos fueron los siguientes, para una mezcla semejante a la anterior, y en el orden que se expresan:

FECHA	ESTADO DE LAS ROSCAS	CONTRACCIÓN POR 100		OBSERVACIONES
			Difs. exts.	
9-2-17 (28 bis).	Mal caolinizadas ambas roscas..	19,55 19,93 20,01	0,46	Se observa que salen burbujas de la rosca inferior inmediatamente después de la explosión.
	Caolinizada con todo cuidado la rosca inferior solamente.....	19,72 19.96	0,24	

(Continuará.)

Contribución al conocimiento de la electrólisis. con corriente alterna.

POR ANTONIO RÍUS MIRÓ

INTRODUCCIÓN

I

Si los fenómenos electrolíticos fuesen siempre reversibles o pudiesen verificarse prácticamente de una manera reversible, es indudable que la corriente alterna simétrica no produciría modificación alguna sobre el electrólito que la condujese; un electrólito se comportaría con la corriente alterna como un conductor de primera clase, porque la modificación producida al pasar la corriente en un sentido sería igual y contraria a la producida por la corriente de signo contrario. Sin embargo, siendo las condiciones de reversibilidad, para todas las modificaciones reales, condiciones límite, nunca serán exactamente contrarios los fenómenos producidos en los dos semiperíodos de la corriente alterna, y, por tanto, tendrá lugar una modificación con un rendimiento que, en general, dependerá de lo que las condiciones en que se verifique la electrólisis estén separadas de las condiciones de reversibilidad.

La primera investigación sobre la electrólisis con corriente alterna data del año 1837 y fué realizada por De la Rive—véase la nota bibliográfica (1)—, refiriéndose a la disolución del platino empleado como electrodo. Más tarde estudiaron la misma cuestión, entre otros, Drechsel (2) y Kohlrausch (3). Para no hacer demasiado larga la lista de investigaciones antiguas citaremos un trabajo de Danneel (4) y otros de A. Brochet y J. Petit (5), en los cuales se hallará

la bibliografía completa hasta 1906. De los trabajos recientes nos ocuparemos más adelante con la atención que merecen.

La disolución del platino en el ácido sulfúrico, mediante el empleo de la corriente alterna, se verifica siempre con rendimientos muy pequeños. A. Brochet y J. Petit (6) estudiaron la disolución del platino en el cianuro potásico y pudieron comprobar que así como en el ánodo la corriente continua no ataca al platino, con la corriente alterna la disolución de éste se verifica con grandes rendimientos. Empleando el cianuro de bario como electrólito hallaron un procedimiento muy práctico para la obtención del platinocianuro de bario. La disolución del platino, según A. Thiel (7), es notable en soluciones que contienen amoníaco.

El sulfuro de cadmio puede obtenerse electrolizando con corriente alterna, entre dos electrodos de cadmio, una solución de hiposulfito sódico. Este procedimiento dió lugar a una patente a favor de Richard y Roepper (8) concedida en 1898 (9). Muy completo sobre esta cuestión es el trabajo de Max le Blanc y K. Schick (10), quienes pudieron comprobar un comportamiento análogo en la plata y en el cinc. Como en el rendimiento influye mucho la agitación, creen dichos autores que la producción del sulfuro de cadmio es debida a que el cadmio que durante un semiperíodo se ha disuelto, por difusión o agitación se aleja del electrodo lo suficiente para que en el otro semiperíodo no pueda separarse sobre el mismo electrodo que actúa de cátodo.

Electrolizando con la corriente alterna una solución de ácido sulfúrico, mediante dos electrodos del plomo, se puede obtener sulfato de plomo con un rendimiento del 50 por 100. La densidad de corriente puede variar entre 10 y 50 amperios por decímetro cuadrado y la temperatura debe mantenerse lo más baja posible, porque el rendimiento baja con el aumento de temperatura, llega a anularse para un cierto valor de ésta y aumenta con la densidad de corriente. Según

A. Brochet y J. Petit (11) la formación del sulfato de plomo se debe al ácido persulfúrico, a que da lugar la corriente en el ánodo. Según otra teoría (12), en el período anódico se forma peróxido de plomo que en el período catódico es reducido mediante dos reacciones sucesivas, una rápida que transforma el peróxido en el sulfato del plomo divalente y otra más lenta que reduce este sulfato a plomo metálico. Si el período catódico es suficientemente corto, es decir, si la frecuencia es bastante elevada para que la reducción completa del sulfato de plomo no pueda tener lugar, quedará una porción de este sulfato sin reducir, que por ser insoluble precipitará.

Fenómenos de reducción mediante la corriente alterna han sido estudiados por F. Pearce y Ch. Couchet (13). Entre otros ejemplos se pueden citar la reducción de las sales férricas a ferrosas, de nitratos a nitritos, del nitrobenceno a sales de anilina y la reducción de las sales crómicas, ácido nítrico, crómico, clórico, etc., etc.

En los fenómenos de reducción intervienen las mismas variables que en la electrólisis con corriente continua, como son la temperatura, naturaleza de los electrodos, densidad de corriente y concentración de corriente (amperios por litro de electrólito).

La aplicación de la electrólisis con corriente alterna a los electrólitos fundidos ha sido ensayada por Hambuechen (14) que obtuvo sodio empleando electrodos de aluminio en sosa cáustica fundida.

Una aplicación interesante a la electrometalurgia tiene lugar en la Norddeutsche Affinerie A-G (15) para separar la plata contenida en gran proporción en el oro. En una solución de cloruros alcalinos ácida, con corriente continua se separaría cloro en el ánodo, mientras que la corriente alterna disuelve con gran rendimiento a los electrodos formados por aquella aleación.

El estudio de la electrólisis con corriente alterna ha al-

canzado un gran desarrollo en lo que se refiere a los enderezadores de corriente o válvulas electrolíticas. El metal y electrólito que anule por completo uno de los semiperíodos no se ha encontrado todavía; la corriente enderezada es alterna asimétrica con uno de los semiperíodos casi nulo (16).

La superposición de la corriente alterna y la continua ha sido estudiada por A. Brochet y J. Petit (17) en el caso de la disolución del platino en el ácido sulfúrico. Con corriente continua, el ánodo de platino no es atacado, y con corriente alterna símétrica sólo hay formación de negro de platino sobre los electrodos de este metal. Cuando a la corriente continua se le superpone una débil corriente alterna puede observarse una disolución que va creciendo a medida que crece la relación entre las intensidades de la corriente alterna y de la continua, pasa luego por un máximo, que en condiciones favorables puede llegar a verificarse con un rendimiento del 50 por 100 del valor teórico, y vuelve a decrecer, para anularse cuando se emplea exclusivamente la corriente continua. O. Reitlinger ha publicado un trabajo (18) muy extenso sobre el mismo tema extendiéndolo a otros muchos electrólitos, y cuyos resultados pueden resumirse del modo siguiente: la corriente alterna destruye la sobretensión, con lo cual disminuye la tensión entre los electrodos y la solución, permitiendo la obtención de los productos intermedios, que con la corriente continua serían sucesivamente destruídos a consecuencia de ser más elevado el potencial disponible; así en la electrólisis del ácido sulfúrico concentrado se obtiene ozono en vez del ácido persulfúrico, y en la oxidación de los alcoholes se obtienen aldehidos en lugar de los ácidos correspondientes. Un trabajo anterior a los citados es debido a Ruer (19). Sumamente interesantes son los trabajos de Hvon Wartemberg y E. Harchibald (20) sobre la formación de ozono.

Una de las cuestiones que ha sido estudiada con mayor detención ha sido la formación de complejos químicos, de

los cuales hemos citado ya el platinocianuro de bario y la disolución del platino en los cianuros alcalínos, estudiada por A. Brochet y J. Petit en el lugar citado (6), y por M. Berthelot (21), autor este último de una teoría injustamente olvidada sobre el mecanismo de tales fenómenos. Los iones de complejidad muy perfecta, como el ferrociánico-ión, cobaltociánico-ión, etc., puede obtenerse con muy buenos rendimientos electrolizando, con corriente alterna y electrodos del metal correspondiente, las soluciones de un cianuro alcalino; pero las electrólisis que mejor se prestan para ser estudiadas consisten en la formación del cianuro cuproso potásico y cianuro doble de níquel y potasio. Sobre esta cuestión tenemos dos trabajos importantes: uno de ellos es el de A. Brochet y J. Petit (22), y el otro se debe a Max le Blanc y K. Schick (10).

A. Brochet y J. Petit emplearon en sus investigaciones la corriente alterna sinusoidal, cuya frecuencia era de unos 42 períodos por segundo; cuando se trataba de determinar la influencia de la frecuencia empleaban una conmutatriz con excitación separada, y cuya velocidad regulaban actuando sobre los terminales del inducido; dispusieron de frecuencias comprendidas entre 7 y 700 conmutaciones por segundo. El rendimiento lo calculaban suponiendo que la cantidad de electricidad era igual a la intensidad media multiplicada por el tiempo; la intensidad media la calculaban multiplicando por 0,9 la intensidad eficaz.

Resumiremos los principales resultados obtenidos.

Cobre: con corriente continua la disolución del cobre en el ánodo es cuantitativa, dando iones monovalentes mientras la densidad de corriente no sea muy elevada o la disolución del cianuro muy diluída. El cobre empieza a precipitar en el cátodo cuando la composición del electrólito se aproxima a la que corresponde a la fórmula $Cu_2\ Cy_2\ 6\ Cy\ K$. Con corriente alterna el cobre se disuelve con grandes rendimientos.(Llamaremos rendimiento de la electrólisis a la re-

lación entre la cantidad de metal disuelto y la que debería disolverse con arreglo a la ley de Faraday, si la corriente hubiese sido continua.)

El límite de la solubilidad del cobre en el cianuro potásico corresponde a una molécula de cobre para ocho de cianuro. Por consiguiente, la ecuación química que representa el tal fenómeno es:

$$2\,Cu + 8\,Cy\,K + 2\,H_2\,O = Cu_2\,Cy_2, 6\,Cy\,K + \\ + 2\,KOH + H_2.$$

El rendimiento en este caso concreto disminuye al aumentar la frecuencia (23). La densidad de corriente influye en el rendimiento en el sentido de que éste aumenta con aquélla (24). También aumenta el rendimiento con la temperatura.

Níquel: con corriente continua se disuelve en el ánodo cuantitativamente mientras la densidad de la corriente no es superior a 0,7—2 amperios por dcm.^{2} Con densidades mayores, aun cuando el autor no lo mencione, deben pasivarse los electrodos, lo cual puede deducirse fácilmente, como veremos más adelante, de la forma de las curvas *rendimiento—frecuencia.* No hay precipitación catódica ni a saturación si no se diluye excesivamente o se aumenta mucho la densidad de corriente.

El comportamiento con corriente alterna es muy parecido al del cobre. La curva *rendimiento-frecuencia* presenta máximos, cuyo origen explicaremos en otro lugar.

Cobalto: resultados comparables a los del níquel.

Hierro: en el ánodo se puede observar una disolución insignificante. Con corriente alterna los electrodos de hierro se disuelven dando ferrocianuro, según la reacción:

$$Fe + 6\,Cy\,K + 2\,H_2\,O = Fe\,Cy_6\,K_4 + 2\,KOH + H_2.$$

Plata: disolución anódica cuantitativa y precipitación catódica considerable. Con corriente alterna no se pueden conseguir más que rendimientos insignificantes.

Los autores de esta serie de trabajos no dan ninguna teoría para explicar los fenómenos observados.

Los trabajos de Max le Blanc y K. Schick, antes citados, constituyen un estudio metódico muy completo sobre la electrólisis con corriente alterna de diferentes soluciones de cianuro potásico y con electrodos de cobre. Emplearon corriente continua conmutada mediante un conmutador rotatorio que podía producir 40.000 conmutaciones por minuto. El electrólito se agitaba con una corriente de hidrógeno, lo que evidentemente no producía una agitación muy enérgica. Los electrodos consistían en láminas de cobre de determinada superficie con las caras posteriores recubiertas de parafina, con objeto de fijar lo más exactamente posible la densidad de corriente; este procedimiento les obligaba a lavar cuidadosamente los electrodos con alcohol y éter anhidro antes de cada pesada. En general, los rendimientos obtenidos por estos autores son algo superiores a los señalados por A. Brochet y J. Petit, aunque siempre del mismo orden. Quedó bien demostrado que el rendimiento disminuye cuando aumenta la frecuencia y aumenta con la temperatura, la concentración del cianuro potásico y la densidad de corriente. La influencia de la temperatura es muy pequeña; en cambio la densidad de corriente tiene una influencia muy marcada, como puede verse en la tabla siguiente, calculada con los datos del referido trabajo para 20.000 conmutaciones por minuto y una solución 4 normal de cianuro potásico:

Densidad de corriente en amperios por dcm.²	Rendimiento.
10	0,78
4,6	0,53
0,69	0,15

La concentración del electrólito influye menos. La curva *rendimiento — frecuencia*, tomando el rendimiento como ordenadas, pasa por el rendimiento 1 para la frecuencia nula, y sigue descendiendo con marcada concavidad hacia arri-

ba. Excepcionalmente las curvas obtenidas con soluciones 0,1 normales y las densidades de corriente 2,29 y 2,61 se cortan y no presentan rendimiento igual a la unidad para la frecuencia nula. El comportamiento del níquel y del cinc fueron también estudiados, aunque con menor extensión, encontrándose resultados comparables a los que dió el cobre. Este presenta en determinadas condiciones el estado que Max le Blanc llama *noble*, porque se disuelve con rendimientos mucho menores que los observados comúnmente y sin dar resultados concordantes. Para que esto último se verifique, es preciso que los electrodos hayan servido largo tiempo como ánodos en corriente continua o en corriente alterna hasta alcanzar una superficie de brillante aspecto cristalino. Si los electrodos así preparados se lijan con papel de esmeril o se calientan hasta cerca de la temperatura de fusión del cobre, se vuelven nobles. Una explicación bastante plausible de esta singularidad ha sido dada por A. Löb (25), admitiendo que en el cobre *noble* o *pasivo para la corriente alterna*, presenta el hidrógeno una sobretensión elevada, que facilita, por tanto, la precipitación, en el período catódico, del cobre emitido en el anódico, con lo cual disminuye el rendimiento. Esta hipótesis está confirmada por el hecho, ya observado por A. Brochet y J. Petit, de que el amalgamado de los electrodos disminuye mucho el rendimiento, y es sabido que el hidrógeno presenta en el mercurio una gran sobretensión. Otros trabajos de Max le Blanc (26) señalan para el cobre *noble*, en una solución de $SO_4\ Cu$, una sobretensión de 0,013 voltios, lo cual constituye otra prueba en favor de la idea expuesta por Löb.

La teoría dada por Max le Blanc y Schick para explicar los resultados obtenidos puede resumirse en el siguiente párrafo, que traducimos de su trabajo: «Introduzcamos dos electrodos metálicos en una solución que forme con los iones metálicos correspondientes un complejo, cuyo metal con corriente continua no pueda ser precipitado, por ejemplo, co-

bre en cianuro potásico; ¿qué comportamiento debemos esperar con el empleo de la corriente alterna? Durante un golpe de corriente deben ir a la solución anódicamente los iones cobre; ¿deben precipitar de nuevo los iones cobre en el golpe de corriente contrario, o deben permanecer en la solución? Evidentemente esto dependerá de si los iones cobre han reaccionado ya con la solución de cianuro potásico. Si han formado ya el compuesto complejo, sólo puede ser separado el hidrógeno en el electrodo, mientras el cobre permanece en la solución.»

Fácilmente se comprende cuánto interés tiene el poder confirmar esta teoría, pues ella nos permitiría calcular la velocidad de reacción de los iones $Cu^{\cdot}$ y $Cy^{\cdot}$, para formar el anión complejo correspondiente. Las velocidades con que reaccionan los iones entre sí se han considerado siempre muy elevadas, y son contados los casos en que se han podido fijar límites, siquiera sean amplios, para la velocidad de esta clase de reacciones. Max le Blanc deduce de sus experiencias que cuando los iones cobre, a la concentración 0,1 normal, se ponen en contacto con las soluciones 4 y 1 normal de $Cy\,K$ en $\frac{1}{1.000}$ minutos aproximadamente, todo el cobre ha entrado a formar parte del ión complejo correspondiente.

El estudio crítico de esta teoría lo reservamos para la última parte de este trabajo, por lo cual ahora sólo haremos constar que Brochet y Petit (27) la combatieron rudamente, entablándose una polémica en la que intervinieron Ruer y Max le Blanc (28). Brochet y Petit sostienen que para la electrólisis con corriente alterna no es preciso que se formen iones complejos, ya que el cobre puede precipitarse de sus soluciones cianuradas, aduciendo para demostrarlo la aplicación industrial del encobrado galvánico mediante las soluciones cianuradas y el análisis electrolítico del cobre en presencia de un exceso de cianuro potásico. A lo primero

hay que hacer observar que los baños de cobreado son muy diluídos, y el cianuro potásico está en cantidad justamente necesaria para formar el complejo. En cuanto al ejemplo de la separación analítica del cobre, debemos hacer constar que en presencia de un exceso de cianuro la precipitación es muy larga, y no prospera sino a medida que el cianuro es oxidado en el ánodo inatacable (29).

El estudio de las reducciones, que seguramente podría producir la corriente alterna de las sales del *Mo*$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, *Nb*$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, *Ti*$^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, *Sn*$^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, que según F. Foerster—(29) loc. cit., pág. 507—tienen lugar con marcada polarización, podría dar idea de la velocidad con que se descomponen los complejos formados por aquellos iones.

Recientemente Cappadoro, en un trabajo ya citado (16), ha repetido las experiencias de Roepper (8) sobre la obtención del sulfuro de cadmio, y las de E. Wilson (30) para la preparación industrial del sulfato de plomo. Ha estudiado también la disolución del níquel empleado como electrodo en una solución generalmente de gran concentración de ácido sulfúrico y con densidades variables, pero su trabajo es incompleto, porque opera a frecuencia constante, y es precisamente la influencia de esta variable lo que da interés científico a la cuestión en que nos ocupamos.

Un estudio sobre la variación del potencial *electrodo-solución*, cuando se hace pasar una corriente alterna a través de un electrólito, ha sido publicado por Inanendra Chandra Ghosh (31).

D. Reichinstein (32) ha ideado una disposición para determinar la velocidad de las reacciones que se verifiquen en los electrodos al paso de la corriente, cuyo fundamento está en el empleo de la corriente alterna, pero no llega a ningún resultado interesante. Este mismo autor (33) ha publicado un estudio muy completo sobre las diferencias de fase de la intensidad y fuerza electromotriz de polarización, con ayuda de un oscilógrafo.

II

Disposición experimental.

La mayor parte de los trabajos realizados sobre la electrólisis con corriente alterna lo han sido con corriente sinusoidal, obedeciendo a la facilidad con que se ha extendido esta clase de corriente para el transporte de energía; por la misma razón casi todas las investigaciones han sido hechas á una frecuencia constante o variable entre límites pequeños, comprendidos en el dominio de las corrientes industriales. Nosotros hemos preferido, de acuerdo con Max le Blanc y otros investigadores, emplear la corriente continua conmutada; las razones que nos han decidido a ello son las siguientes:

1.ª Con la corriente sinusoidal la intensidad, y con ella la densidad de corriente, pasan por todos los valores comprendidos entre cero y la intensidad máxima. Siendo la densidad de corriente una de las variables cuya magnitud influye en mayor grado en el proceso químico que por la electrólisis tiene lugar en los electrodos cuando varía desde cero a un valor máximo, los fenómenos químicos producidos por la corriente serán indeterminados, produciéndose todos aquellos para los cuales sea preciso una densidad de corriente comprendida entre los anteriores límites. Empleando una corriente continua conmutada, se evita esta causa de indeterminación.

2.ª El empleo de un conmutador permite operar con una frecuencia tan baja como se quiera. Prácticamente no es posible construir un alternador que produzca una conmutación por minuto, y, sin embargo, para muchas electrólisis el estudio de frecuencias todavía más bajas ofrece el mayor interés.

3.ª Es posible arreglar el conmutador de tal manera que a cada golpe de corriente suceda un período de reposo, cuya duración influye, como veremos, en los resultados obtenidos.

A. Brochet y J. Petit, que adoptaron para sus investigaciones la corriente sinusoidal, dicen, en un lugar ya citado (16), que la corriente obtenida de un conmutador presenta una marcha irregular debida a las chispas de ruptura; en cambio, según dichos autores, la corriente sinusoidal tiene una forma perfectamente conocida. A lo primero debemos hacer observar que, cuando la electrólisis se verifica sin polarización sensible, a cada golpe de corriente la intensidad puede considerarse como perfectamente constante, como prueba la inspección de las curvas obtenidas con un oscilógrafo, cuyo estudio tanto interés ha despertado estos últimos años. La confirmación de que la corriente sinusoidal tiene una marcha perfectamente conocida nos parece bastante atrevida, especialmente cuando el fenómeno electrolítico va acompañado, como es general, de una polarización.

El conmutador que hemos tenido que idear para nuestros trabajos está representado en la figura 1.ª Consta de un zócalo de fundición al cual se atornilla una pieza *a* portaescobillas y un eje que puede girar sostenido por bloques de latón *b*. Sobre el eje se fijan dos poleas y el conmutador propiamente dicho, que consiste en dos piezas de latón iguales, cortadas de un tubo cilíndrico de tal modo que terminan por un extremo según una sección recta del cilindro, mientras que por el otro presentan una hendidura algo mayor que la mitad del perímetro de la base. Las dos piezas se disponen formando un cilindro entero, en el cual una sección recta practicada en los tercios extremos estaría toda ella en una sola de las piezas; por el contrario, cortando el cilindro por el centro, las dos mitades de la sección corresponderían una a cada una de las piezas, como puede verse en la sección *c*. Estos dos cilin-

dros entran a frotamiento en un disco de madera, fijo a su vez sobre el eje del aparato, y quedan aislados entre sí mediante una arandela de fibra que está representada en

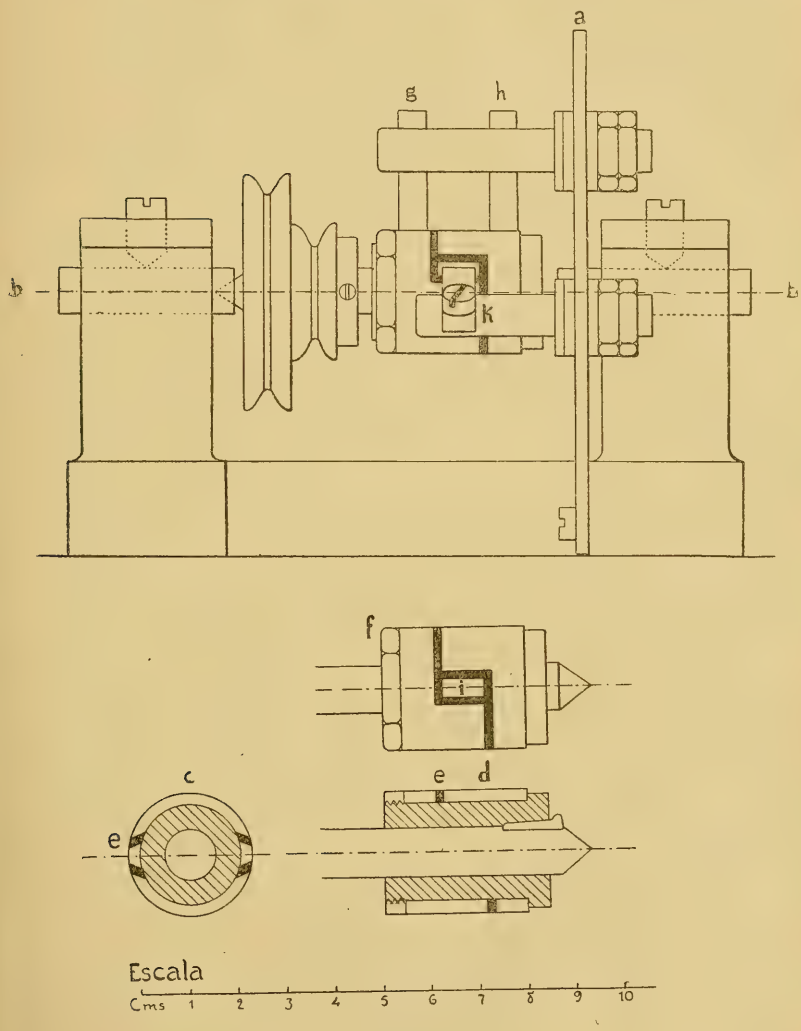


Figura 1.

las secciones *c* y *d* por la letra *e* y fijos en su posición mediante el tornillo *f*. Entre los dos cilindros queda un espacio

hueco *i* que rellenábamos en el aparato primitivo con una pieza de fibra; pero el frotamiento de las escobillas, desgastando más rápidamente la fibra que el latón, ocasionaba un resalto que impedía el empleo del aparato para frecuencias elevadas; entonces se sustituyó la ebonita por una pieza de latón en forma de cuña que puede verse claramente en la sección *c* aislada por completo mediante un trozo de fibra de espesor menor que el de las escobillas, con lo cual ésta no se apoya sobre el aislante y no puede desgastarlo. El funcionamiento del aparato es fácil de comprender: dos escobillas *g* y *h*, que están conectadas con los polos de la corriente continua, se apoyan en los dos extremos de la superficie lateral del tambor, de manera que al girar éste cada una de ellas queda constantemente en contacto con una sola y misma pieza y, por tanto, puede considerarse a cada una de éstas como un polo de la corriente continua. Una escobilla que se apoye hacia el centro del tambor, tal como la *k* y su simétrica, no representada en el dibujo, estará durante una semi-rotación del conmutador en contacto con una de las piezas y, por tanto, con uno de los polos; pero a la media vuelta siguiente su polaridad quedará invertida, porque se apoyará sobre la otra pieza. Si son dos las escobillas así dispuestas y colocadas simétricamente, para que en cada instante cada una de ellas se apoye sobre distinto polo, podremos disponer de una corriente conmutada de frecuencia variable con la velocidad de rotación del conmutador. Naturalmente, los resultados serían los mismos si las escobillas centrales estuviesen unidas a los dos polos de la corriente continua, siendo entonces *g* y *h* los polos de la corriente conmutada.

El movimiento del conmutador se consigue mediante un motor eléctrico y una serie de poleas que permiten obtener velocidades de rotación comprendidas entre límites muy amplios.

El número de conmutaciones por minuto se contaba di-

rectamente cuando era posible y con auxilio de un contador de revoluciones cuando éstas eran demasiado elevadas, y teniendo en cuenta que cada revolución del conmutador produce dos conmutaciones.

El conmutador así construído permite obtener 20.000 conmutaciones por minuto; para frecuencias superiores la velocidad tangencial de la superficie frotante con las escobillas es tan elevada que resulta difícil un buen contacto y se produce un recalentamiento excesivo. Estos inconvenientes podrían evitarse dando al cilindro un diámetro menor o cortando las piezas de manera que a cada rotación correspondiesen cuatro o seis conmutaciones.

Cerrando el circuito conmutado sobre una resistencia fija, y empleando un potencial constante, se obtenían intensidades que sólo disminuían en un 5 por 100 al pasar de 200 a 20.000 conmutaciones por minuto, lo cual prueba la perfección del contacto entre las escobillas y el cilindro del conmutador. Para determinar la relación entre la duración del período de reposo y la del período de actividad, cerrábamos el circuito sobre una resistencia invariable y determinábamos la intensidad; haciendo girar el conmutador para que produjese 3 — 400 conmutaciones, se anotaba la intensidad marcada por el amperímetro; la relación entre ésta y la anterior era igual á la que existía entre la duración de un golpe de corriente y la suma de la de éste y la del período de reposo.

La forma y disposición de los electrodos ha sido una cuestión que, después de numerosos ensayos, creemos haber resuelto satisfactoriamente. La disposión adoptada por Max le Blanc y Schik es sumamente engorrosa, aun cuando llena perfectamente las condiciones impuestas. Muchos autores han operado con alambres en cuya superficie se reparte bastante uniformemente la corriente; pero la densidad de corriente no queda por ello determinada, porque durante la disolución del electrodo disminuye el diá-

metro de los mismos y con ello la superficie. Si se quiere hacer despreciable este error aumentando el diámetro de los alambres, la densidad de corriente deja de ser igual para toda la superficie del electrodo. En nuestro trabajo sólo nos hemos valido de los alambres cuando ha sido precisa una superficie de electrodos tan pequeña, que siendo plana, fuese difícil de medir con la precisión que puede determinarse el diámetro de un alambre. Los electrodos empleados se cor-

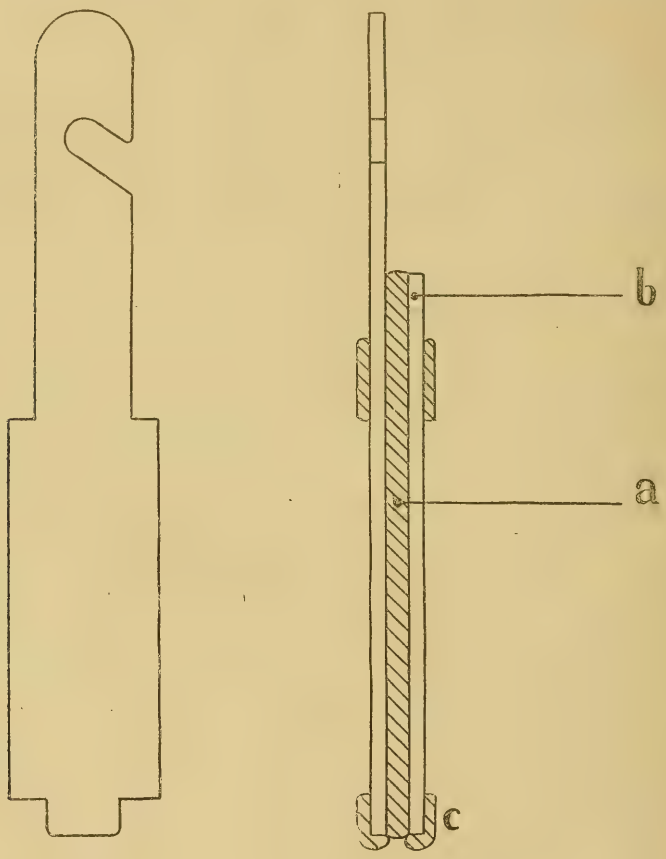


Figura 2

taban de una lámina del metal correspondiente, con arreglo a la forma y dimensiones de la figura 2; una ranura en la

parte superior permitía colgarlo sobre un tornillo y sujetarlo mediante una tuerca. Para evitar que la cara posterior tomase parte en la electrólisis, se sujetaba contra una lámina de caucho *a* de 0,5 centímentros de espesor y una lámina de vidrio *b* con auxilio de dos anillos de goma *c*. Los dos electrodos se colocaban verticalmente en la cuba electrolítica, uno frente a otro, a la distancia de dos centímetros.

La disposición del circuito eléctrico, que no ofrece ninguna particularidad, está representada en la figura 3.ª En

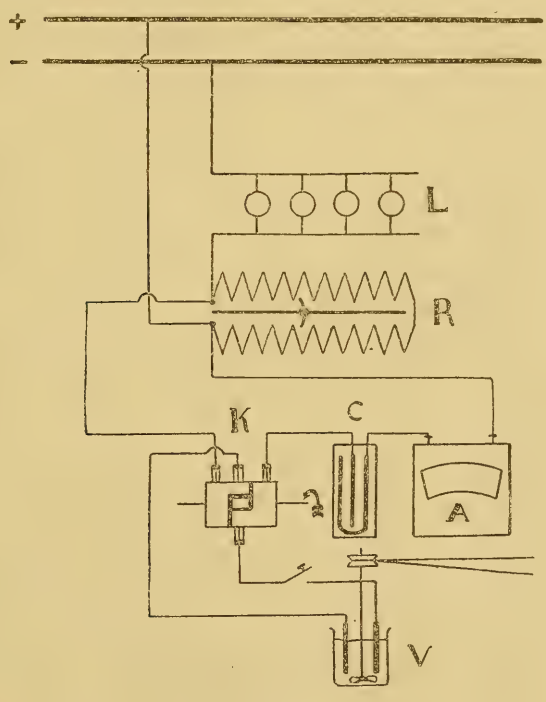


Figura 3.

ella vese la canalización industria la 150 voltios de corriente continua, de la cual se deriva un circuito formado por un número variable de lámparas *L* en cantidad y una resisten-

cia variable en serie. En los terminales de esta resistencia teníamos una *f. e. m.* variable que aprovechábamos para la electrólisis. El resto de la instalación se comprende fácilmente con la sola inspección de la figura, en la cual *k* representa el conmutador, *c* un culombímetro de cobre con la solución de Oettel, *A* un amperímetro de corriente continua y *V* la cuba electrolítica.

III

Trabajos preliminares con cianuro potásico y electrodos de cobre.

Disolución y precipitación del cobre con corriente continua.—Todos los autores que han estudiado la disolución anódica del cobre en el cianuro potásico están conformes en que el límite de esta solubilidad corresponde á un átomo de cobre para cuatro moléculas de cianuro, según expresa la ecuación química que hemos expuesto anteriormente. Sin embargo, no hemos hallado datos concretos sobre la precipitación catódica del cobre contenido en este complejo, y como la imposibilidad de que el cobre emitido en el período anódico precipite en el catódico no estaba bien demostrada, (puesto que es evidente que en presencia de un exceso de cianuro el cobre no precipita en el cátodo, nada sabemos sobre la magnitud de este exceso), hemos creído oportuno determinar á qué concentración del cianuro potásico y del cobre empieza a precipitar éste con rendimiento sensible (superior á una unidad por ciento), para deducir si estas condiciones se verifican en algún momento de las electrólisis con corriente alterna estudiadas por Brochet y Petit y Max le Blanc y Schick, y, por tanto, comprobar las teorías de estos últimos investigadores.

Los resultados de nuestras investigaciones pueden verse en el cuadro siguiente. Todas las determinaciones fueron hechas agitando enérgicamente el electrólito, sin lo cual los electrodos se recubren de compuestos insolubles que ocasionan una pasividad física muy enérgica.

Electrólito-normalidad en *Cy K*.	Densidad de corriente Amp. dcm.²	No se disuelve más cobre.		Empieza a precipitar cobre con rendimiento superior a 0'01.	
		Moléculas de cianuro potásico por cada átomo de *Cu*.	Normalidad en cobre.	Moléculas de *Cy K* por cada átomo de *Cu*.	Normalidad en cobre.
0,184	3,0	5,40	0,034	5,4	0,032
0,407	3,5	6,84	0,060	6,84	0,060
0,92	4,0	4,70	0,200	4,52	0,204
3,80	4,5	3,85	1,00	4,31	0,903

De este cuadro se deduce que la precipitación catódica del cobre empieza cuando el electrólito está saturado o un poco antes, si la densidad de corriente es elevada. Max le Blanc ha probado en el trabajo ya citado (10) que para las densidades de corriente empleadas por él con corriente alterna, la disolución anódica es cuantitativa con la corriente continua, lo cual prueba que la concentración con que eran emitidos los iones cobre no bastaba para saturar el cianuro contenido en el electrólito, y, por tanto, queda excluída la posibilidad de la precipitación del cobre durante el período catódico.

Cuando la concentración del electrólito es muy pequeña, la saturación tiene lugar antes de lo que hace presumir la reacción química admitida. La causa de ello está en un fenómeno de pasividad física ocasionado por diferentes compuestos cianurados insolubles que se forman sobre el ánodo, y que no aparecen cuando la concentración del cianuro potásico es elevada, porque éste logra disolverlos re-

tardando la pasividad hasta cerca del momento en que aparece la saturación. En efecto, cuando operábamos con densidades de corriente muy pequeñas, o mejor con potencial constante de dos voltios y una agitación extremadamente enérgica, para que el potencial anódico quedase por debajo del necesario para la formación de aquellos compuestos insolubles, el cobre se disolvía normalmente hasta el límite de una molécula de éste por cuatro de cianuro potásico.

Empleando electrólitos de concentración elevada, tal como soluciones 3,8 normales, cuyos resultados están en el cuadro anterior, y otras más concentradas, que no hemos incluído en este cuadro porque no tenemos todos los datos que en él hemos expuesto, se ha observado que podía disolverse mayor cantidad de cobre que la teórica. Creemos que esta observación puede relacionarse con otra que hemos podido hacer en el curso de nuestro trabajo. Cuando se electroliza una solución de cianuro potásico con electrodos de cobre sin agitación, cerca del momento en que el electrólito queda saturado de cobre, aparece alrededor del ánodo un cuerpo insoluble de color variable del verde amarillento al azul, que va precipitándose hacia el fondo del vaso y disolviéndose de nuevo en el electrólito, si no se toma la precaución de colocar debajo del ánodo un pequeño recipiente donde se reuna el precipitado lejos de la acción disolvente del resto del líquido. El precipitado de color azul, cuyo aspecto es idéntico al del hidróxido cúprico, no puede recogerse porque se transforma al alejarse del electrodo en el cuerpo de color amarillo verdoso que muchas veces se forma directamente en el electrodo. De este cuerpo hemos podido preparar grandes cantidades; después de lavado y seco presenta un bello color verde amarillento, y corresponde a la fórmula $(Cu\ Cy_2)_2\ Cu, 5\ H_2\ O$, cuerpo descrito por G. Urbain y A. Senechal (34) como una sal cúprica del anión complejo $(Cu\ Cy_2)'$. La formación de aquel

cuerpo exige la presencia de los iones cúpricos, y como la disolución anódica del cobre en el cianuro potásico tiene lugar con formación de iones monovalentes, creemos necesarias las siguientes aclaraciones. R. Luther (35) ha determinado para los potenciales que puede adquirir el cobre en una solución normal en los iones correspondientes los valores siguientes:

$$E_{Cu/Cu^{\cdot}} = 0{,}51 \text{ vol.}$$
$$E_{Cu/Cu^{\cdot\cdot}} = 0{,}33 \quad »$$
$$E_{Cu^{\cdot}/Cu^{\cdot\cdot}} = 0{,}15 \quad »$$

de los cuales se deduce fácilmente que mientras la concentración de los iones cúpricos no sea muy elevada, la disolución anódica del cobre ha de tener lugar con formación de iones divalentes. Efectivamente, así ocurre en una solución de sulfato cúprico o ácido sulfúrico, aunque no con rigurosa exactitud, como tendremos ocasión de comprobar más adelante. No ocurre lo mismo en una solución de cianuro potásico, porque el cobre presenta la propiedad excepcional de que sus iones de menor valencia dan iones complejos de una complejidad más perfecta que los iones divalentes, y, por consiguiente, su concentración en los electrólitos, capaces de formar con los iones cuprosos un complejo, es tan extremadamente pequeña que el potencial $E_{Cu/Cu^{\cdot}}$ llega a ser inferior al $E_{Cu/Cu^{\cdot\cdot}}$, con lo cual se forman exclusivamente iones cuprosos.

La complejidad de los diferentes iones cuprocianhídricos que forma el ión $Cu^{\cdot}$ con el ión Cy' va disminuyendo a medida que aumenta la concentración en cobre, como lo prueba el hecho indicado por Treadwell (36) de que la precipitación del cobre por el sulfhídrico sólo se evita cuando la cantidad de cianuro contenido en la disolución es superior a la que corresponde al compuesto $(Cu_2\ Cy_8)\ K_6$. Por tanto, a medida que la disolución anódica del cobre va progresando, disminuye la complejidad de los cianuros cupro-

sos que existen en la disolución, y ésta va enriqueciéndose en iones cuprosos, hasta llegar un momento en que $E_{Cu/Cu^{\cdot}}$ se hace igual a $E_{Cu/Cu^{\cdot\cdot}}$, a partir del cual son emitidos iones cúpricos al lado de los cuprosos con un rendimiento creciente. Estos iones cúpricos reaccionan con el hidróxido potásico, disfundido desde el cátodo, formando hidróxido cúprico de color azul, que luego, en contacto con el cianuro cuproso complejo, se transforma en la sal cúprica, cuya fórmula hemos dado anteriormente. Como en ésta, cada tres átomos de cobre corresponden a cuatro moléculas de cianuro potásico, la saturación con el cobre tiene lugar para una concentración de éste superior a la que hace presumir la fórmula del complejo $(Cu_2\ Cy_8)\ K_6$.

Determinaciones con corriente alterna sinusoidal.—Para las primeras determinaciones hechas con corriente alterna escogimos la corriente sinusoidal, con el doble objeto de poder comparar los resultados obtenidos con los determinados con corriente conmutada continua y observar si la resistencia total de la cuba electrolítica, que puede influir en la forma de la corriente, influye también en el rendimiento.

Para hacer variar la resistencia de la cuba electrolítica, permaneciendo constantes la intensidad y densidad de corriente, concentración del electrólito y temperatura del mismo, circunstancias que determinan todo proceso electroquímico, únicamente cabe modificar la distancia entre los electrodos. Para ello adoptamos como cuba electrolítica un tubo de vidrio de unos 3 cm. de diámetro, colocado casi horizontalmente y cerrado por ambos extremos con un tapón atravesado por el electrodo y un tubito de vidrio, cuyo objeto era conducir una corriente de hidrógeno, que al salir producía una ligera agitación del electrólito. Los electrodos colocados, según una sección recta del tubo, uno frente a otro y perfectamente paralelos, eran de cobre electrolítico y se adaptaban con bastante exactitud a la forma interior de

la cuba, de manera que la cara posterior apenas intervenía en la conducción de la corriente; un alambre del mismo metal, soldado a los electrodos y protegido por un tubo de vidrio, unía estos últimos con los conductores de la corriente industrial, de 120 voltios y 50 períodos, convenientemente rebajada mediante un potenciómetro. El electrólito era una solución normal de cianuro potásico, y la densidad de corriente 2 amperios eficaces por dcm.². Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Distancia entre los electrodos.	Rendimiento.	
5 mm.	0,629	Rendimiento medio, 0,634
10 »	0,610	
13 »	0,634	
20 »	0,634	
33 »	0,647	
43 »	0,646	
58 »	0,634	
73 »	0,634	

Las diferencias provienen en parte de la dificultad de mantener constante la intensidad, y en grado mucho mayor de las variaciones que sufre la frecuencia de la corriente industrial, pues los números obtenidos, sin variar las condiciones de la electrólisis en un espacio de tiempo corto, son en general concordantes hasta la tercera cifra decimal.

Comparando el rendimiento medio obtenido con el determinado por Max le Blanc y Schick, con corriente continua conmutada, se ve que los resultados son muy concordantes. Por interpolación en los resultados obtenidos por estos autores hemos hallado el rendimiento 0,647 para las 6.000 conmutaciones (equivalente a la frecuencia de 50 períodos por segundo con que hemos operado) en cianuro potásico normal y con la densidad de corriente de 2 amperios por dcm.².

(Continuará.)

Estudio de los isobutilxantogenatos metálicos,

POR RICARDO MONTEQUI DÍAZ DE PLAZA

(Continuación.)

Parte experimental.

XII

$(C_5H_9OS_2)_2Cd(410,5)$. Para preparar cuatro gramos de este compuesto, se mezclan disoluciones acuosas de 2,8 gramos de $SO_4Cd,4aq$ y 3,76 gramos de $C_5H_9OS_2K$, produciéndose un precipitado blanco que se aglomera con facilidad. Este precipitado se filtra en seguida y se deseca sobre plato de porcelana sin barnizar. Se le cristaliza en alcohol hirviente, obteniéndose por enfriamiento largas agujas, que, recogidas y secas, forman masas cristalinas de aspecto algodonoso.

Análisis. Determiné el tanto por ciento de cadmio disolviendo el cuerpo en clorhídrico concentrado, transformando el cloruro en sulfato de cadmio y pesando en este estado:

0,6523 gramos del compuesto dan 0,3664 gramos de SO_4Cd

Cd por 100 calculado por $(C_5H_9OS_2)_2Cd$. .	27,38
Cd por 100 encontrado	27,22

Propiedades. Agujas blancas y monoclínicas, como la de la figura 5. Soluble en alcohol caliente, como ya hemos dicho. Casi insoluble en cetona y benceno. Insoluble en ligroina y éter. Su disolvente mejor es el tolueno hirviente.

Por la acción del calor se descompone, dejando residuo de sulfuro.

El ácido clorhídrico concentrado le disuelve con mucha facilidad. También le disuelve el clorhídrico diluído, aunque lentamente. El sulfúrico concentrado le disuelve sin descomponerle; calentando, le transforma en sulfato. El ácido

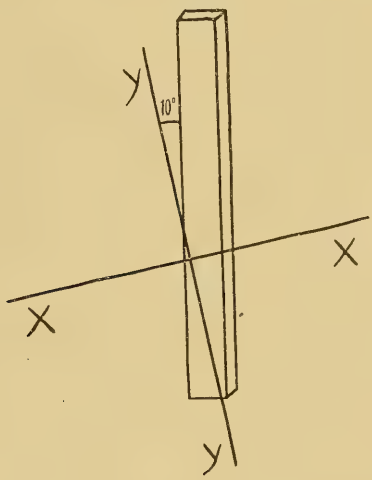


Figura 5

nítrico le oxida con violencia. Es soluble en amoníaco; hirviendo esta disolución, llega a precipitar sulfuro de cadmio. Hirviendo el cuerpo que estudiamos con disolución acuosa de potasa, se transforma en sulfuro. Es fácilmente soluble en cianuro potásico, y calentando con sulfato cúprico da xantogenato cuproso.

XIII

$(C_5H_9OS_2)_2Hg$—*(498,74)*. Para preparar 10 gramos de este compuesto, se disuelven en agua 5,4 gramos de Cl_2Hg, que se precipitan con una disolución acuosa de 7,5 gramos de $C_5H_9OS_2K$. El precipitado producido es blanco, y la reacción transcurre lentamente. Al cabo de algún tiempo de agitación, el precipitado se agrega en masas

bastante duras; se separan éstas del líquido por filtración a la trompa, y se deja en el desecador el producto pulverizado hasta desecación completa, que se logra pronto. Se puede cristalizar en varios disolventes. Lo méjor es emplear benceno; se disuelve la sustancia en este producto hirviendo, se filtra y deja evaporar. Por disolución de la sustancia en sulfuro de carbono y precipitación con gasolina, se obtienen muy bonitos cristales.

Análisis. Para determinar muy fácilmente el mercurio de este producto, utilicé la propiedad que tiene de disolverse, aunque muy lentamente, en cianuro potásico. De esta disolución le precipité con SH_2, y pesé SHg, por el método corriente, en crisol de Gooch.

0,5070 gramos del producto dan 0,2375 gramos de SHg

Hg por 100 calculado por $(C_5H_9OS_2)_2Hg$. .	40,22
Hg por 100 encontrado	40,37

Propiedades. Cuerpo de color blanco amarillento, que se presenta en laminitas tetragonales muy perfectas (fig. 6).

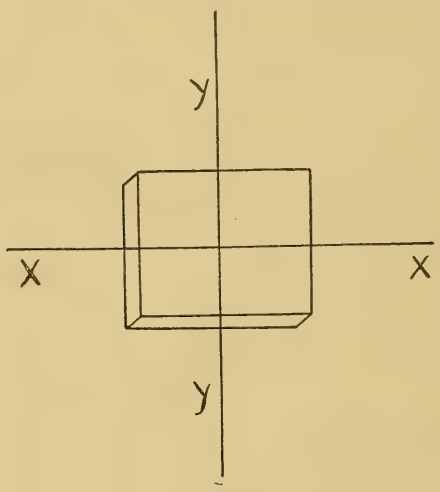


Figura 6

Es insoluble en agua y alcohol. Algo soluble en cetona, sobre todo en caliente, cristalizando por enfriamiento. Bas-

tante soluble en benceno; por enfriamiento cristaliza lentamente y bien. Muy soluble en tolueno hirviente e insoluble en éter. Su mejor disolvente es el sulfuro de carbono. El color de esta disolución es amarillento. Por el calor funde, con color amarillo, a 121°, y en seguida se descompone, transformándose en sulfuro de mercurio. No es alterable por el agua hirviendo, ni se disuelve en el ácido clorhídrico, tanto diluído como concentrado. Es insoluble en el sulfúrico concentrado y frío; aun el caliente le ataca con dificultad, transformándole en sulfuro. Igual transformación efectúa el ácido nítrico concentrado. El agua regia le disuelve.

El amoníaco no le disuelve; en caliente da sulfuro mercúrico. El cianuro potásico le disuelve lentamente, con color amarillo. El sulfuro amónico le transforma en sulfuro. No se disuelve en xantogenato potásico, ni se transforma en xantogenato cuproso, calentándole con sulfato cúprico.

XIV

$(C_5H_9OS_2)_3Bi$—(655,2). Para obtener trece gramos de esta sal, se disuelven 5,2 gramos de óxido hidratado de bismuto en alcohol absoluto y clorhídrico concentrado (para impedir el exceso de ácido, que descompondría el xantogenato potásico), y se les añade, de una vez y agitando, 11,3 gramos de xantogenato potásico, obteniéndose un precipitado amarillo, pastoso al principio, y que al cabo de un minuto se solidifica. Como queda algo de xantogenato de bismuto disuelto a sobresaturación en el alcohol acuoso, conviene esperar un par de horas. La parte disuelta se precipita completamente, al cabo de ese tiempo, en agujas microscópicas; también es cristalina la masa primeramente precipitada. Se filtra y recoge el xantogenato, rompiendo después la masa cristalina y desecando sobre papel de

filtro. El compuesto, después de seco, se disuelve en ligroina hirviente, en la cual es muy soluble con color amarillo castaño. Se filtra, y por enfriamiento cristaliza en largas aguas muy bonitas, que se agrupan formando masas radiadas.

Análisis. Se determinó el bismuto disolviendo el compuesto en ácido nítrico concentrado, eliminando todo el nítrico, por repetidas evaporaciones con clorhídrico, y precipitando y pasando el bismuto al estado de sulfuro en filtro tarado, según Treadwell recomienda en su conocido tratado de análisis químico (traducción francesa, II-166).

0,5466 gramos del compuesto dan 0,2146 gramos de S_3Bi_2.
Bi por 100 calculado por $(C_5H_9OS_2)_3Bi$ . . . 31,74
Bi por 100 encontrado. 31,86

Magnitud molecular. La determiné por crioscopia en benceno. Se admite 50 como constante crioscópica. Las letras tienen la significación que hemos dicho anteriormente

L	g	$\triangle$	M
Gramos.	Gramos.	Grados.	
26,5	0,1734	0,049	659
26,5	0,6929	0,194	673

La última adición elevaba la cantidad de cuerpo disuelto a 2,4696 gramos, y antes de solidificarse el disolvente se separaba producto sólido; por esta razón no se tuvo en cuenta

Peso molecular calculado por $(C_5H_9OS_2)_3Bi$... . 655,2
Peso molecular encontrado 666,0

Propiedades. Agujas amarillas pertenecientes al sistema monoclínico. Poco soluble en alcohol frío y algo más en caliente, si bien se sulfura algo el producto al calentar; por

enfriamiento cristaliza. Muy soluble en ligroina caliente, cetona, benceno tolueno y cloroformo, y poco soluble en éter.

Calentado, funde, con color amarillo de caramelo, a 98°; a la temperatura de fusión se sulfura al poco tiempo. Calentado más fuertemente, se descompone como los otros.

No le ataca el clorhídrico diluído, ni aun en caliente. En cambio, el concentrado le disuelve con facilidad. El nítrico diluído y caliente, le disuelve; el concentrado lo hace en frío con violencia. El sulfúrico concentrado le disuelve sin alterarle, con color amarillo. Al cabo de un rato le descompone. No se disuelve en amoníaco, y hervido en potasa, deja sulfuro. El sulfuro amónico le transforma en sulfuro, y no le altera el sulfato cúprico caliente, ni le disuelve el xantogenato potásico.

XV

$(C_5H_9OS_2)_3Sb$ — *(567,4)*. Para obtener 11 gramos de este compuesto, se disuelven en alcohol 4,5 gramos de Cl_3Sb, y se tratan de una vez por una disolución acuosa de 11,2 gramos de $C_5H_9OS_2K$, formándose un precipitado amarillento, líquido, que algún tiempo después se solidifica en masa cristalina y dura, que, recogida y después de bien seca, se disuelve en ligroina hirviente, en la que cristaliza, por evaporación, con suma lentitud, formándose cristales grandes, aunque no tanto como los de arsénico, que se agrupan en masas radiadas. Como estos cristales, y lo mismo decimos de los del compuesto de arsénico, suelen retener con fuerza el disolvente, conviene, si van a servir para determinaciones cuantitativas, pulverizarlos y dejarlos evaporar en sitio seco. Es de advertir que el compuesto que estudiamos va tomando con el tiempo color rojo, si bien no experimenta alteración química y sigue disolviéndose en los disolventes orgánicos.

Análisis. He aquí el medio que usé para determinar el antimonio de este compuesto:

Se ataca, en un Erlenmeyer grande, con ácido nítrico concentrado, y se calienta en baño de arena hasta que no queden gotas oleosas, indicio de que se ha quemado toda la sustancia orgánica. El ácido antimónico se disuelve en clorhídrico y se hace la precipitación del sulfuro de antimonio, como recomienda Treadwell. Ese precipitado se recoge en filtro tarado a 100° y se deseca a esa temperatura, destacando después la mayor parte de él y colocándola sobre una navecilla de porcelana previamente pesada. Esta navecilla se coloca en un tubo de combustión, que por un lado recibe una corriente de carbónico seco y por el otro tiene un tubo estrecho de salida que termina en un barbotador. Dentro del tubo de combustión se coloca, echado, un termómetro.

En el aparato así dispuesto se verifica muy bien la calcinación del sulfuro de antimonio en atmósfera de carbónico, a 350°-400°. La operación dura de una a dos horas. Sabida la cantidad de Sb_2S_3 que contiene la navecilla, se hace la corrección correspondiente al sulfuro de antimonio que quedó adherido al filtro tarado, y está terminado el análisis.

0,7526 gramos del compuesto dan 0,2250 gramos de Sb_2S_3

Sb por 100 calculado por $(C_5H_9OS_2)_3Sb$. . .	21,18
Sb por 100 encontrado	21,35

Creemos que este modo de operar es el mejor cuando no se dispone de la estufa de Henz.

Propiedades. Cristales anaranjados del sistema monoclínico (figura 7). Es soluble en agua y en alcohol; al tratar de disolverlo en agua caliente, funde el xantogenato. Se disuelve mucho en cetona, benceno, tolueno, ligroina, cloroformo, sulfuro de carbono y éter, con color amarillento.

Por la acción del calor funde primero con color amarillo claro, a 66°, y más tarde se descompone dejando un residuo rojo, que se vuelve negro calentando más fuerte. Her-

vido con agua no se descompone, pero funde con color amarillo. El ácido clorhídrico concentrado le ataca; pero en los productos orgánicos resultantes del ataque se disuelve el xantogenato no alterado, y éste ya reacciona más difícilmente. Si se calienta el xantogenato de antimonio con ácido clorhídrico diluído en su volumen de agua, funde, pero apenas es atacado. Los ácidos diluídos no le alteran.

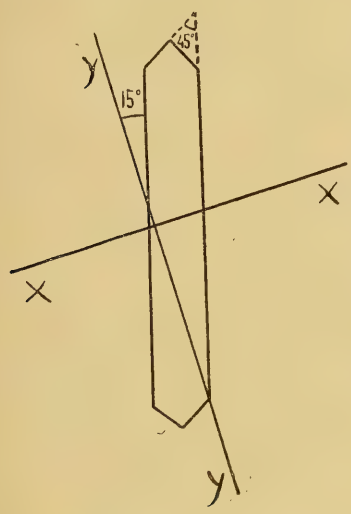


Figura 7

El ácido sulfúrico concentrado le disuelve sin alterarle; en caliente le transforma en sulfuro. El ácido nítrico concentrado le oxida con violencia. La potasa le disuelve; acidulando, precipita otra vez al xantogenato líquido. No es soluble en amoníaco, ni en el sulfuro amónico, ni en el xantogenato potásico. Tampoco se disuelve en la sal de Seignette. Hervido con sulfato cúprico no experimenta alteración.

XVI

$(C_5H_9OS_2)_3As$.—(522). Se empleó para preparar este cuerpo un método análogo al usado por Taruggi y Sorbini para obtener el compuesto etílico correspondiente.

Se disuelven en agua 4,02 gramos de AsO_3K_2H, y sobre ellos se añade una disolución acuosa de 11,18 gramos de $C_5H_9OS_2K$, sin que se note fenómeno alguno al hacer la mezcla. Al cabo de un cuarto de hora o media hora se acidula con acético, añadiendo un exceso. Se precipita entonces el xantogenato de arsénico en forma de un líquido

pardo muy viscoso. Conviene después calentar algún tiempo el vaso donde se efectúa la reacción, agitado continuamente, con el fin de que el ácido extraiga bien del xantogenato todas las impurezas. Para que se solidifique el producto por completo, es necesario dejar reposar de doce a veinticuatro horas, haciéndolo en masas cristalinas, duras, blancas o ligeramente rosadas, que se separan por filtración del líquido, y, después de lavadas, se dejan desecar por completo. Después de esto se pulverizan y se disuelven en ligroina hirviente, filtrando y dejando evaporar el filtrado, para lograr la cristalización, que es muy lenta. Los cristales que se logran son muy grandes, y como retienen bastante disolvente, es necesario pulverizar la parte que se destina a determinaciones cuantitativas y dejarla evaporar en sitio seco. Así se obtienen 10 gramos del producto.

Análisis. Como la reacción que produce el ácido nítrico concentrado con este cuerpo es muy violenta, se efectuó la oxidación del siguiente modo:

Colocado el isobutilxantogenato de arsénico, previamente pesado, en una cápsula de porcelana, se le añadió ácido nítrico de 1,2 de densidad, calentando después a baño maría, con lo que se efectúa, sin violencia, la oxidación del compuesto. Cuando este ácido nítrico se hubo evaporado casi todo, añadí ácido nítrico concentrado, y evaporé otra vez a muy pequeño volumen, con lo que quedaba todo el arsénico al máximo de oxidación. En este producto, disuelto en agua, se precipita el arsénico con mixtura magnesiana (siguiendo los consejos de Fagés), y se pasa al estado de $As_2 O_7 Mg$.

0,5380 gramos del compuesto dan 0,1586 de $As_2 O_7 Mg$

As por 100 calculado por $(C_5H_9OS_2)_3As$. . .	14,33
As por 100 encontrado.	14,25

Magnitud molecular. Fracasaron los intentos de determinación de la magnitud molecular de este compuesto por ebulloscopía en disolución cetónica.

A continuación transcribo los números encontrados en la crioscopía en benceno, que dió buen resultado.

L	g	$\triangle$	M
Gramos.	Gramos.	Grados.	
25	0,9000	0,355	507
25	1,3208	0,522	506
25	1,7450	0,720	485

Peso molecular calculado por $(C_5H_9OS_2)_3As$.. 522
Peso molecular encontrado. 499

Propiedades. Cristales monoclínicos blancos, ligeramente amarillentos. Son muy frecuentes las agujas como la representada en el esquema de la figura 8.

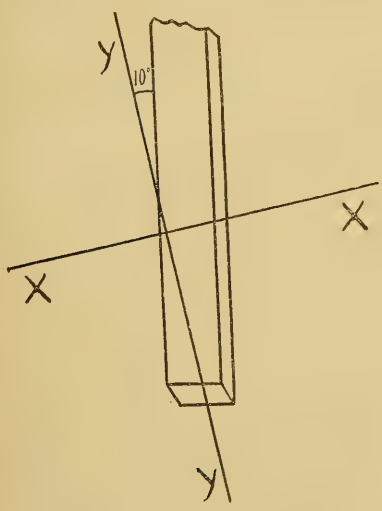


Figura 8

Poco soluble en alcohol. Muy soluble en cetona, benceno, tolueno, sulfuro de carbono y ligroina caliente.

Por la acción del calor funde, con color amarillo, a 58°. Hervido con agua funde sin descomponerse. Los ácidos diluídos no le alteran. Es insoluble en el ácido clorhídrico concentrado. El sulfúrico le disuelve fácilmente, sin alterarle; si se calienta esta disolución, el xantogenato se transforma en sulfuro de arsénico. La acción del ácido nítrico queda dicha al hablar del análisis del compuesto que estudiamos. La potasa le disuelve sin alterarle, y lo mismo hacen el amoníaco y sulfuro amónico. El xantogenato potásico no

le disuelve, ni le altera la disolución hirviente de sulfato cúprico.

XVII.

$(C_5H_9OS_2)_4Mo_2O_3$:—*(836,3)*. El químico que por primera vez emitió la hipótesis de la existencia del ion molibdilo, fué Bailhache, con motivo de un trabajo sobre los óxidos azules de molibdeno (17).

Descomponiendo un sulfato de molibdeno, que él preparó por vez primera, de fórmula $Mo_2O_5, 2SO_3$, por el molibdato de bario, obtuvo un óxido de color azul subido $Mo_2O_5, 2MoO_3, 6aq.$, y, empleando un molibdato ácido, preparó el óxido $(Mo_2O_3)_3(Mo_7O_{24})_2 18aq$. De aquí dedujo que debía existir toda una serie de compuestos azules, que serían molibdatos de radical Mo_2O_3 (molibdilo).

Pero antes de este trabajo, y desde tiempo de Berzelius, que los preparó por vez primera (18), ya habían sido los óxidos azules de molibdeno objeto de numerosas investigaciones, que por cierto condujeron a que cada químico les atribuyese fórmula distinta, según el método empleado para su preparación. Entre dichas investigaciones destacaba la de Guichard (19), que hizo de este asunto objeto de su tesis doctoral, y atribuyó al óxido azul la fórmula $MoO_2, 4MoO_3, 6aq$. Por eso apenas apareció el trabajo de Bailhache, publicó Guichard una rectificación (20), en la que decía que el primer óxido de Bailhache tenía sensiblemente la misma composición centesimal que el preparado por él, y el segundo podía encerrar ácido molíbdico no combinado. El ion molibdilo, si existía, no quedaba bien caracterizado (21). Fácilmente se comprende la razón. Si efectivamente existe tal ion, de todo lo dicho se infiere que una de las propiedades características ha de ser la de dar con los molibdatos compuestos azules poco solubles. Por eso no era posible llevar todo el molibdato al estado de sal

de molibdilo mediante el empleo de un reductor de fuerza apropiada, como ocurre, por ejemplo, con los compuestos de vanadio; pues apenas iniciada la reducción, se producían los óxidos azules, que además, dada la facilidad que tienen los molibdatos para acumular grupos ácidos en la molécula, tenían distinta composición, según la forma en que la reducción se hiciera. Aparte de que, si los reductores eran muy enérgicos, se originaban compuestos en que el molibdeno funcionaba con violencia inferior a 5.

Era, pues, necesario, para poder caracterizar dicho ion, emplear un reactivo que redujera el ácido molíbdico suavemente, y fijara el ion molibdilo apenas producido, impidiendo así la formación de los óxidos azules.

Este reactivo ideal le hemos encontrado en el ácido xantogénico; ácido, como es sabido, reductor, que además produce un compuesto insoluble en agua, que es el que vamos a estudiar, cuyas propiedades inducen a suponer como muy probable la fórmula que le hemos asignado.

De él no hay referencia alguna en las revistas, ni en libros como *Beilstein* y *Gmelin-Kraut*. Sin embargo, tengo noticias particulares de que en uno de esos libros, relativamente antiguos, en que suele el autor consignar observaciones personales inéditas, se hace la sucinta indicación de que los molibdatos dan con los xantogenatos en líquido ácido una coloración granate. Quien me ha dicho esto no ha podido precisar el libro en que lo leyó; por eso no lo cito. Esta es la única observación que existe relacionada con el cuerpo que vamos a estudiar.

Desde luego recomendamos la reacción antedicha en la investigación cualitativa del molibdeno, realizándola del siguiente modo: a la disolución acuosa, alcalina o neutra, en que quiere buscarse el molibdeno, se añade xantogenato potásico (puede emplearse el etilxantogenato, que es el más corriente) y se acidula después con acético, dejando reposar unos minutos, al cabo de los cuales se agita fuertemente

el líquido con sulfuro de carbono. Bastan pequeñísimas cantidades de molibdeno para que el sulfuro de carbono se tiña de un color parecido a la disolución acuosa de permanganato potásico. Se reconoce así claramente el molibdeno en 1 cc. de una disolución que contenga 0,00001 gramos de *Mo*. En la que contiene 0,000001 gramos todavía se observa ligerísima coloración.

Obtención. Para preparar el isobutilxantogenato de molibdilo se mezclan disoluciones acuosas de 3,4 gramos de molibdato amónico ordinario y 12 gramos de isobutilxantogenato potásico, dejando estar la mezcla de media a una hora (*). En el transcurso de este tiempo toma el líquido color violáceo oscuro. Se acidula después con acético diluído, que se añade gota a gota y agitando bien, con el fin de que se produzca la menor concentración posible en hidrogeniones. Al acidular se produce primeramente un enturbiamiento blanco, que en seguida pasa a morado, precipitándose después un líquido violeta-oscuro, pastoso.

Se continúa acidulando hasta que no se observe reacción, y el producto se deja reposar, en sitio fresco, de doce a veinticuatro horas. Al cabo de este tiempo la masa pastosa se ha solidificado y puede separarse del líquido por filtración a la trompa. Después se deja en el desecador de SO_4H_2 hasta que pierda el agua. Sin embargo, por mucho tiempo que en él se tenga, no se endurece la masa como ocurre con cuerpos análogos (isobutilxantogenatos de arsénico, antimonio, bismuto, etc.). Esto es debido a que la masa citada no es sólo xantogenato, sino que queda impregnada de un líquido denso, difícilmente vaporizable, que sólo

(*) Con esto se aumenta el rendimiento, pues ya en líquido amoníacal hay alguna reacción, como se manifiesta por el cambio de color, y se pierde menos ácido xantogénico al acidular. La obtención puede hacerse también partiendo de un molibdato de álcali fuerte; pero entonces la reacción no tiene lugar hasta que se acidula.

puede ser el $(C_5H_9OS_2)_2$, que resulta de la oxidación del ácido xantogénico.

La masa se extrae con gasolina (o ligroína y análogos) exenta de humedad. Apenas este disolvente se pone en contacto con ella, se ve que queda suelta, en forma de polvo fino, su parte verdaderamente sólida, que es el producto que vamos a obtener, pues la gasolina ha disuelto todo el disulfuro del ácido isobutilxantogénico. Se hierve y filtra. Por enfriamiento cristaliza el xantogenato de molibdilo. La gasolina, después de fría, se utiliza para sucesivas extracciones hasta que todo el producto se disuelve. Este es el modo de operar que da mejor rendimiento, pues aunque el producto es más soluble y también cristaliza por enfriamiento, en mezcla de ligroína y cetona, la solubilidad es mayor lo mismo en frío que en caliente, por lo que queda más producto en el disolvente, que no se puede llevar a sequedad, porque, con el xantogenato, iría el disulfuro citado. Se recogen y secan los cristales. Para determinaciones cuantitativas es prudente repetir la cristalización del producto. Rendimiento, de 6 a 7 gramos.

Análisis. La determinación del molibdeno se hizo calentando el producto muy suavemente, hasta completa descomposición, en crisol tapado, y oxidando después el residuo, en crisol abierto, con llama muy pequeña hasta que todo se hubo transformado en MoO_3, que se pesó.

La determinación del azufre se hizo por el método de Carius, teniendo el tubo en el horno unas seis horas a 200°-250°. En la oxidación se produce ácido molíbdico que queda adherido a las paredes del tubo, y es necesario lavar muy bien con agua, hasta privarle del ácido sulfúrico.

El número que damos para el molibdeno es medio de tres determinaciones completamente concordantes. El del azufre de cuatro.

0,4826 gramos del compuesto dan 0,1650 gramos de MoO_3
0,1540 » » » » 0,3407 » » SO_4Ba

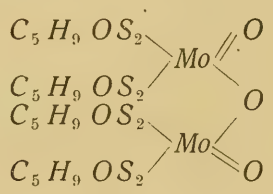
Mo por 100 calculado por $(C_5H_9OS_2)_4Mo_2O_3$ ... 22,95
Mo por 100 encontrado 22,80
S por 100 calculado por $(C_5H_9OS_2)_4Mo_2O_3$ 30,61
S por 100 encontrado 30,86

Magnitud molecular. Se determinó por crioscopía en benceno. Este disolvente se purificó por repetidas cristalizaciones. Como constante crioscópica se admite 50.

L	*g*	△	*M*
Gramos.	Gramos.	Grados.	
19,5	0,7800	0,250	799
19,5	1,1340	0,360	807
19,5	1,3800	0,435	812

Peso molecular calculado por $(C_5H_9OS_2)_4Mo_2O_3$. 838
Peso molecular encontrado 806

El cuerpo que estudiamos tendrá, pues, muy probablemente, la siguiente fórmula de constitución:



Propiedades. El isobutilxantogenato de molibdilo se presenta en bonitos cristales casi negros, con reflejos áureos como los del permanganato potásico. Pertenecen al sistema monoclínico.

Es insoluble en agua y muy poco soluble en los alcoholes fríos, con color morado; en caliente el producto se disuelve algo más, pero al poco tiempo de calefacción toma la disolución color azul verdoso. Es extraordinariamente soluble, con hermoso e intenso color morado (muy parecido al de la disolución acuosa de permanganato potásico), en

cetona, benceno, tolueno, sulfuro de carbono, cloroformo y éter. La gasolina y cuerpos análogos le disuelven más en caliente que en frío.

Por la acción del calor funde a 105°, con color morado, y a temperatura poco más alta se descompone, desprendiendo el olor a cebolla frita, característico de los isobutilxantogenatos al descomponerse, tomando la masa primero color pardo y dejando, al fin, un residuo negro brillante, probablemente de sulfuro. Al final se produce una pequeña explosión, como ocurre con otros isobutilxantogenatos, por ejemplo, el férrico.

El ácido clorhídrico concentrado no le disuelve en frío; calentando le disuelve algo con color azul verdoso. Esta disolución, diluída y tratada por isobutilxantogenato potásico, da instantáneamente precipitado morado. El ácido sulfúrico concentrado no le ataca en frío; en caliente le transforma en sulfuro pardo. El ácido nítrico concentrado le oxida, aunque no con gran violencia. La potasa le disuelve fácilmente sin alterarle, con color amarillento. No le disuelve el amoníaco.

Hervido con disolución acuosa de *CNK*, se disuelve algo, con color azul verdoso. Si esta disolución se acidula con acético, precipita de nuevo el cuerpo que estudiamos.

Teoría. Todos los hechos consignados pueden explicarse con la hipótesis de la existencia del catión tetravalente $Mo_2\ O_3''''$ (molibdilo), y parecen confirmar dicha hipótesis.

Al acidular una disolución acuosa de molibdato e isobutilxantogenato, quedan libres los ácidos correspondientes, manifestándose el ácido isobutilxantogénico, que es casi insoluble en agua, por el enturbiamiento blanco que se produce al principio. Después el ácido molíbdico oxida al xantogénico, según indica la ecuación

$$2\ Mo\ O_4\ H_2 + 2\ C_5\ H_9\ OS_2\ H = Mo_2\ O_7\ H_4 + \\ + (C_5\ H_9\ OS_2)_2 + H_2\ O$$

El ácido $Mo_2\ O_7\ H_4$, en un todo comparable al ácido arsenioso, es susceptible de disociarse electrolíticamente, en parte, como si fuera una base

$$Mo_2\ O_7\ H_4 \rightleftarrows Mo_2\ O_3'''' + 4\ O\ H'$$

Y el catión tetravalente $Mo_2\ O_3$ (molibdilo), al encontrarse frente al anion del ácido xantogénico producido por la parte de éste que no ha sido oxidada, produce el xantogenato de molibdilo, cuyo producto de solubilidad es muy pequeño.

$$Mo_2\ O_3'''' + 4\ C_5\ H_9\ OS_2' = (C_5\ H_9\ OS_2)_4\ Mo_2\ O_3$$

(Continuará.)

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NUMERO

PÁGS.

I.—Los poliporáceos de la flora española (estudio crítico y descriptivo de los hongos de esta familia), por *Blas Lázaro e Ibiza*. (Continuación.) 209

II.—Eudio-grisúmetro. Nuevo aparato industrial para el ensayo de los gases combustibles, por *Enrique Hauser*. (Continuación.) 233

III.—Contribución al conocimiento de la electrólisis con corriente alterna, por *Antonio Rius Miró*. (Introducción.).. 249

IV.—Estudio de los isobutilxantogenatos metálicos, por *Ricardo Montequi Díaz de Plaza*. (Continuación.)..... 272

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 12 pesetas en España y 12 francos en el Extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, núm. 26, Madrid..

Precio de este cuaderno, 1,50 pesetas.

50 L 4L

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV.—NÚMERO 6.
DICIEMBRE DE 1916

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA RENACIMIENTO
CALLE DE SAN MARCOS, 42.
1916

ADVERTENCIA

Los originales para la Revista de la Academia se han de entregar completos, en la Secretaría de la Corporación, antes del día 20 de cada mes, pues de otro modo quedará su publicación para el mes siguiente.

VII.—Los poliporáceos de la flora española.

(ESTUDIO CRÍTICO Y DESCRIPTIVO DE LOS HONGOS DE ESTA FAMILIA)

POR BLAS LÁZARO E IBIZA.

(Continuación.)

SECCIÓN 7.ª—SUBTOMENTOSUS.

BOLETUS SUBTOMENTOSUS *L.*

Sinonimia.

Ceriomyces jujubinus Battr.
Boletus crassipes Schæff. non Schm.
Boletus eriophorus Rostk.
Boletus communis Bull. pars.
Boletus radicatus Krombh.
Tubiporus marmoratus Paul. pars.

Iconografía.

Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, láms. 12, 20, 21, 22 y 25.
Schœff. Fung. Bav., lám. 112.
Œder. Fl. Dan., lám. 1074.
Bull. Champ. de la France, lám. 393, todas las figuras excepto B. y C.
Battr. Fung. agr. arim., lám. 30, fig. F.
Viv. Fung. Ital., lám. 37.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 37, figs. 8 a 11 y lám. 26, fig. 115.
Krombh. Nat albild. Schwæmm., lám. 48, figs. 1 a 8 (variedad).
Gott. Hahn. Pilz. Samml., figs. 111 y 112.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 59, figs. 7 a 9.
Ventur. Myc. agr. Bresc., lám. 50, fig. 3 (variedad).

Bolt. Hist. of. Fung., lám. 84, figura central.
Lorin. Essb. und gift. Schwæmm., lám. 4, fig. 1.
Gonn. et Rabh. Myc. Eur., VII, lám. 5, fig. 1.
Price. Ill. of the Fung., fig. 2.
Lucand. Champ. France., lám. 98 (variedad).
Sic. Hist. nat. Champ., lám. 52, fig. 273.
Britz. Bolet., fig. 11.
Cordier. Champ. France., lám. 38, fig. 2.
Pat. Tabl. anal., lám. 670.
Duf. Atl. Champ., lám. 62.
Moyer. Les Champ., lám. 11, fig. 2.
Michœl. Führ für Pilz., tom. I, lám. 9.
Boudier. Ic. myc., tomo I, lám. 142.
Roll. Atl. des Champ. lám. 80, fig. 181.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 43. B.
Ch. E. Martín. Bol. subt. de la Reg. Genevoise, lámina 1 a 18.

Descripción.—Sombrerillo generalmente bastante convexo, de seis a ocho centímetros de diámetro, con la superficie superior tomentosa, de color pardo oliváceo, dividida, cuando se deseca, en porciones irregulares, separadas por grietas amarillo-pálidas. Pedicelo macizo, consistente, de cinco a diez centímetros de altura, muy vario en su grosor, con la superficie pubescente o pruinosa, de color amarillento, recorrida por líneas longitudinales leonadas, libres o anastomosadas. Carne tierna, de color amarillento pálido, algo ocrácea bajo la cutícula. Tubos gruesos amarillentos, adheridos al pedicelo. Poros angulosos anchos, de un amarillo claro e intenso, formando una superficie no umbilicada. Espora elipsoidea, de unas doce μ en su mayor dimensión.

Habitación.—Hállase durante el verano en los bosques de suelo arenoso, sin dístinción de cuál sea la especie arbórea dominante.

Area.—Hasta hoy sólo se la ha encontrado en nuestro país en los Pirineos y en las regiones septentrional, occidental y central.

Observaciones.—Es especie comestible y ofrece no pocas variantes, por lo que algunas formas se determinan con dificultad, razón por la cual conviene indicar algunas variedades, aquellas cuya existencia en España me ha sido posible comprobar hasta hoy.

Para ello, teniendo en cuenta las muchas que de esta especie se admiten en el estudio que de sus formas en la región ginebrina publicó hace algunos años Mr. Ch. Ed. Martín, haremos uso de los nombres empleados en dicho estudio siempre que sea posible, a fin de no emplear nombres nuevos sino en el caso de que esto sea indispensable.

Variedad **subluridus:** sombrerillo pardo de dos a cinco centímetros de diámetro. (Ch. Ed. Martín, *Bolet. Subt.*, lámina I, fig. 15 y 16 y lám. II.)

Es la forma propia de sitios secos, muy inclinados o de terrenos endurecidos. No rara en los sitios montuosos del Pirineo y del Centro.

Variedad **sublevipes:** sombrerillos de más de cinco centímetros, rara vez rojizos; pedicelo delgado y liso igual o mayor que el diámetro del sombrerillo. (Ch. Ed. Martín, *Bolet. subt.*, lám. III, fig. 1 a 13 y lám. IV.)

Común en las provincias del Norte y del Noroeste.

Variedad **punctatipes:** sombrerillo pardusco, de más de cuatro a seis centímetros de diámetro; pedicelo medianamente grueso y punteado y sin estrías coloreadas. (Ch. Ed. Martín, *Bolet. subt.*, lám. V.)

Menos frecuente en la misma área de la anterior: Benasque (Huesca), Fuenterrabía (Guipúzcoa), Cangas de Tineo (Asturias), cercanías de La Coruña.

Variedad **sulcatipes:** sombrerillo de más de cinco centímetros de diámetro; pedicelo de grosor mediano, con pun-

tuaciones y con nerviaciones longitudinales, rojizas, poco o nada anastomosadas. (Ch. Ed. Martín, *Bolet. subt.*, lámina VII, fig. 1, 2 y 11.)

Común en las provincias septentrionales, Pirineo central, Moncayo (Zaragoza).

Variedad **costatipes:** sombrerillo de más de cinco centímetros de diámetro; pedicelo con nerviaciones algo anastomosadas, formando una retícula de mallas romboideas alargadísimas. (Ch. Ed. Martín, *Bolet. subt.*, lám. VII, fig. 3 a 10 y lám. VII, fig. 1 y 2.)

Recogida alguna vez en formaciones de roble en San Vicente de la Barquera (Santander), Rivadesella (Asturias), Coruña y Vigo (Pontevedra).

Variedad **reticulatipes:** sombrerillo de cuatro a seis centímetros de diámetro, de color pardo rojizo; pedicelo con reticulación formada de mallas anchas y relativamente cortas. (Ch. Ed. Martín, *Bolet. subt.*, lám. VIII, fig. 3 a 10 y lám. IX y X.)

Robledales de las montañas centrales, y vertiente meridional de los Pirineos.

Variedad **longipes:** así creemos que debe denominarse esta variedad, aunque Ch. Ed. Martín no la da nombre. Sombrerillo de mediano tamaño y pedicelo delgado, y dos y media o tres veces más largo que el diámetro del sombrerillo. (Ch. Ed. Martín, *Bolet. sub.*, lám. XVI, fig. 1 a 7.)

Especialmente la he observado en los bosques de coníferas del Centro y Norte, y a veces en los de cupulíferas.

BOLETUS GRANULATUS *L.*

Sinonimia.

Boletus flavorufus Schæff.
Boletus latifluus With.
Boletus circinans Pers.

Iconografía.

Schœff. Fung. Bav., lám. 123.
Sow. Engl. Fung., lám. 420.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 3.
D'Orb. Diet. d'hist. nat., lám. 8.
Fries. Swerig. atl. Schwamp., lám. 23.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 34, figs. 11 a 14.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 56, figs. 6 a 10.
Bern. Champ. Roch., lám. 44, fig. 2, y lám. 45, fig. 1.
Gonn. et Rabh. Myc. Eur., VII, lám. 6, fig. 1.
Lorin. Essb. und. gift. Schwæmm., lám. 4, fig. 12.
Gott. Hahn. Pilz Samml., fig. 116.
Lenz. Nutzl. Schwæmm., fig. 31.
Luc. Champ. France., lám. 149.
Letell. Fig. des Champ., lám. 604.
Britz. Bolet., fig. 4.
Boyer. Champ. com. et ven., lám. 47.
Barla. Champ. prov. Nice, lám. 31, figs. 4 a 12.
Bull. Soc. Myc. fr., VIII, lám. 4, fig. 3.
Gillet. Hymen., lám. 434.
Leuba. Champ. com., lám. 33, figs. 1 a 3.
Pat. Tabl. anal., lám. 335.
Cordier. Champ. France, lám. 35, fig. 1.
Dufour. Atl. Champ., lám. 64.
Moyen. Les Champ., lám. 11, fig. 4.
Michœl. Führ, für Pilz, tomo II, lám. 40.
Roll. Atl. des Champ. lám. 78, fig. 175.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 145 D.

Descripción.—Sombrerillo hemisférico y al fin plano o convexo, de cinco a ocho centímetros de diámetro, con la superficie superior viscosa en tiempo húmedo, cuya coloración pasa del blanco amarillento al leonado, y de éste al pardo intenso y algo rojizo. Pedicelo de cinco a ocho centímetros de altura, delgado, amarillo pálido, blanco y algo

oscuro en la base, con las partes media y superior abundantemente provistas de papilas granulosas de color pardusco. Carne blanda, muy levemente amarillenta, que no cambia de color, con sabor entre acídulo y dulzaino. Tubos amarillos, cortos, adheridos al pedicelo. Poros amarillos, formando una superficie plana, sin depresión, de color de azufre turbio, granulosos en sus bordes y cubiertos en fresco de gotitas lechosas. Esporas elipsoideas, de unas ocho μ de diámetro mayor.

Habitación.—Es frecuente en verano y otoño en los pinares, y muchas veces sus aparatos esporíferos aparecen alineados, formando curvas que tienden a cerrarse.

Area.—Abundante en las regiones septentrional, oriental y occidental.

Observaciones.—Esta especie es comestible.

BOLETUS SPADICEUS *Schœff.*

Sinonimia.

Boletus tomentosus Krombh.

Iconografía.

Schœff. Fung. qui in Bav., lám. 126.
Quelet. Champ. des Vosges et du Jura, lám. 15, fig. 3.
Krombh. Nat. albildemg., lám. 36, figs. 19 y 20.
Britz. Beschr. der Hymen., fig. 29.
Aranz. Setas país vasco, lám. 34.

Descripción.—Sombrerillo convexo de cinco a siete centímetros de diámetro, con la superficie superior pardusca amarillenta, oscura y recubierta de tomento. Pedicelo de cinco a seis centímetros de altura, medianamente grueso, pruinoso o pubescente, de color amarillo, algo oscurecido en la parte superior, con líneas finas leonadas y anastomo-

sadas. Carne blanda y compacta, blanca en el sombrerillo, pardo rojiza bajo la cutícula y algo amarilla en el pedicelo. Tubos amarillentos, adheridos al pedicelo. Poros anchos, redondeados, con el borde dentado y de color amarillo oscuro, formando una superficie no umbilicada. Esporas elipsoideas, alargadas, de unas diez por veinte μ, con dos o cuatro puntitos traslúcidos en la exospora.

Habitación.—En los hayedales y bosques de coníferas de los lugares montuosos, durante el otoño.

Area.—Hasta hoy sólo puedo asegurar su existencia en la región cantábrica.

BOLETUS COLLINITUS *(Persoon.) Fries.*

Sinonimia.

Boletus circinans Pers.
Boletus inunctus Krombh.

Iconografía.

Gott. Hahn. Pilz. Summl (2.ª edición), fig. 117.
Lucand. Champ. de la France., lám. 240.
Krombh. Nat. albild. lám., 76, figs. 10 y 11.
Duf. Atl. des Champ., lám. 63.

Descripción.—Sombrerillo convexo de cinco a ocho centímetros de diámetro, con la superficie superior lisa, de color castaño mate, que va palideciendo al envejecer hasta llegar a un ocráceo amarillento pálido. Pedicelo delgado, angostado en la base, cubierto de escamitas aplicadas, blanquecino, manchado de pardo y con una reticulación algodonosa aplicada en su superficie. Carne compacta, blanca y de sabor azucarado. Tubos largos y adherentes al pedicelo, algo decurrentes. Poros geminados, de color amarillo claro, formando una superficie sin depresión central. Espora elipsoidea, de unas trece μ de diámetro mayor.

Habitación.—Especie propia de los pinares, en los que aparece durante las estaciones estival y otoñal.

Area.—Comprobado hasta hoy en Navarra y en Cataluña.

SECCIÓN 8.ª—BOVINUS.

BOLETUS BOVINUS *L.*

Sinonimia.

Boletus gregarius Œder.
Boletus macrosporus Rostk.

Iconografía.

Œder. Fl. Dan., lám. 1018.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 13.
Gott. Hahn. Pilz. Samm., fig. 115.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 75, fig. 16.
Huss. Ill. of the Brit. Myc., tomo I, lám. 34.
Klotzsch. Fl. Boruss., lám. 378.
Lorin. Essb. und. gift Schwæmm., lám. 4, fig. 3.
Britz. Bolet., fig. 5.
Lenz. Nutzl. Schwæmm., fig. 38.
Gonn. et Rabh. Myc. Eur., VII, lám. 2, fig. 11.
Luc. Champ. France, lám. 235.
Bull. Soc. Myc. fr., VIII, lám. 5, fig. 2.
Gillet. Hymen., lám. 576.
Duf. Atl. des Champ., lám. 63.
Moyen. Les Champs., lám. 11, fig. 3.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo I, lám. 7.
Roll. Atl. des Champ., lám. 79, fig. 178.
Dumeé. Nouv. Atl. Champ., lám. 43.

Descripción.—Sombrerillos hemisféricos y luego planos o convexos, de cinco a siete centímetros de diámetro, con el borde muy aguzado y casi sin carne en esta zona; super-

ficie superior de color leonado o pardo claro, más o menos rojizo. Pedicelo de seis a ocho centímetros de longitud, delgado, de unos dos centímetros de diámetro, cilíndrico, lampiño, leonado rojizo, con la base generalmente más pálida. Carne abundante, tierna, dulzaina y de color de crema rojizo y pálida. Tubos adherentes al peciolo y aun algo decurrentes, de color amarillento sucio. Poros anchos, compuestos, dentados, de color amarillento, algo verdoso cuando jóvenes y después oliváceos o parduscos. Espora algo aceitunada, de ocho a nueve μ en el sentido de su dimensión mayor, con la exospora lisa.

Habitación. — Es frecuente hallarle en los pinares, formando grupos medianamente numerosos y a veces reunidos en círculos; en la estación otoñal.

Area.—Hállase bien comprobada su existencia en la región septentrional de la Península.

Observaciones.—Los hongos de esta especie son comestibles.

BOLETUS UMBRINUS *Pers.*

Iconografía.

Fries. Ic. select. hymen., lám. 178, fig. 2.

Descripción.—Sombrerillo convexo, de cinco a ocho centímetros de diámetro, con la superficie superior de color pardo amarillento y pubescente. Pedicelo adelgazado en la parte superior, lampiño, de color negruzco amarillento, como ahumado, con nerviaciones que se anastomosan o con una verdadera reticulación en la parte superior. Carne blanca y tierna. Tubos adheridos al pedicelo, de diez a quince milímetros de longitud, blanquecinos. Poros redondeados, blanquecinos al principio y de color de crema, ocráceos al fin.

Espora elipsoidea de unas doce-trece μ en su mayor dimensión.

Habitación.—En el suelo de los bosques durante el fin del verano y en el otoño.

Area.—Hasta hoy sólo se ha demostrado su existencia en Asturias, pero es probable que exista por lo menos en todas las provincias del Norte.

BOLETUS CASTELLANUS *sp. nov.*

Descripción.—Sombrerillo convexo por el haz y plano o casi plano por el envés, de contorno redondeado aunque marcadamente sinuoso y ondeado en su borde, de tres a cinco centímetros de diámetro; superficie superior lampiña, desigual, de color pardo grisáceo claro. Pedicelo corto (dos centímetros o poco más), liso, macizo, cilíndrico, pero ensanchado en su base en una masa tuberiforme, de color grisáceo, algo manchado de pardo en su porción inferior. Carne blanca, inalterable, consistente. Tubos muy cortos (un milímetro escaso), estrechos, de color grisáceo claro, casi blanquecinos. Poros pequeños angulosos, con el borde desigual o denticulado. Esporas elipsoideas, de diez a doce μ en su eje mayor.

Habitación.—En los suelos arcillosos y margosos no cultivados y cubiertos de vegetación, durante el otoño.

Area.—Hasta hoy juzgo esta especie propia de Castilla la Nueva, por hallarse en ella todas las localidades en que la he podido comprobar, como Guadalajara, Arganda, Aranjuez y Ciudad Real. De Carriches (Toledo) me ha traído ejemplares D. César González.

BOLETUS BOUDIERI *Quelet.*

Iconografía.

Quel. Bull. Soc. bot. franc. 1878, lám. 3, fig. 3.

Pat. Tabl. anal., lám. 130.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo III, lám. 48.

Descripción. — Sombrerillo convexo, de unos diez centímetros de diámetro, con la superficie superior lampiña, blanca cuando joven y después algo sombreada de violáceo o pardusca, con el borde amarillento pálido. Pedicelo blanco, manchado de amarillo en su parte superior, sembrado de puntitos granulares rojo-sanguíneos y glutinosos. Carne jugosa, compacta, dulce, blanca al principio, después levemente amarillo pálida, que no azulea. Tubos adherentes al peciolo, un poco decurrentes, amarillentos y cortos. Poros anchos, formando una superficie plana, sin depresión central, con el borde sinuoso, de color amarillo pálido, después oliváceo, presentando, como el pedicelo, gránulos rojos y glutinosos. Esporas elipsoideas, de unas diez μ en el sentido de su dimensión mayor.

Habitación. — Encuéntrase debajo de los *Pinus Halepensis* en los pinares en que éste abunda, durante el otoño.

Area. — Hasta hoy sólo se ha demostrado su existencia en Cataluña.

BOLETUS SISTOTREMA *(Pers.) Fries.*

Sinonimia.

Boletus brachyporus Rost.
Boletus gyrosus Perz.

Iconografía.

Quelet. Champ. Vosg. Jura., lám. 15, fig. 2.

Descripción. — Sombrerillo plano convexo, delgado, de unos cinco a siete centímetros de diámetro, con la superficie superior pubescente y cuya coloración varía del tono rojizo al pardo oliváceo. Pedicelo de cuatro a cinco centíme-

tros de altura, curvo, delgado y liso, de color levemente amarillo, purpurescente, al menos en la base. Carne consistente, de color leonado claro, más intensa en la capa próxima a la cutícula, y de sabor acídulo. Tubos adherentes al pedicelo, decurrentes y muy cortos (de uno a dos milímetros de longitud). Poros medianos, redondeados o poligonales, con el borde sinuoso denticulado, de color amarillo, que pasa después a leonado. Espora cilindróidea, de doce a catorce μ de longitud, amarillenta pálida y algo verdosa, con la exospora adornada con papilas traslúcidas.

Habitación.—Se encuentra en los bosques de coníferas en las montañas durante el verano.

Area.—Hasta hoy sólo se la ha designado en la región central.

BOLETUS SARCOXANTHINUS *nov. sp.*

Descripción.—Sombrerillo redondeado de cinco a ocho centímetros de diámetro por tres a cuatro de grueso, incluyendo la capa tubífera; con la superficie superior convexa, lisa, mate, no glutinosa, de un color pardo ocráceo homogéneo. Pedicelo corto, de tres a cuatro centímetros, cilíndrico, de color amarillo pálido, *abundantemente sembrado de escamitas pardo rojizas.* Carne de color *amarillo* vivo y claro, *que no cambia* por la exposición al aire ni por la compresión, tierna, sin olor ni sabor acusados. Tubos adheridos al pedicelo, pardos, gruesos, de cinco a siete milímetros de largo, formando una capa ligeramente convexa. Poros grandes (un milímetro próximamente), angulosos, pardo-ocráceos oscuros. Espora de diez a doce μ de diámetro, con la exospora lisa.

Habitación.—Hállase en los pinares de *P. Pinaster* y suelo arenoso del litoral, en verano.

Area.—Solamente la he hallado en el litoral septentrional.

BOLETUS PARASITICUS *Bull.*

Iconografía.

Bull. Champ. de la France, lám. 451, fig. 1.
Roll. Atl. des Champ., lám. 86. fig. 191.
Gillet. Hymen., lám. 443.
Boud. Ic. Myc., tomo I, lám. 145.
Dumeé. Nouv. Atl. Champ., serie II, lám. 42.

Descripción. —Sombrerillo globoso al principio y luego abierto, de tres a cinco centímetros de diámetro, y convexo por su cara superior, que es pardo amarillenta, finamente tomentosa y luego dividida en plaquitas poligonales por el agrietamiento producido por la desecación. Su color es pardo lívido, hasta con reflejos verdosos. Pedicelo curvo, fibroso amarillento, con plaquitas leonadas rizosas en su parte superior. Carne dura, algo amarillenta. Tubos cortos, decurrentes, subdivididos, amarillentos. Poros anchos redondos, de un color amarillo claro que se oscurece gradualmente hasta llegar al rojo oscuro, formando una superficie no umbilicada. Esporas de diez y seis a diez y siete μ, leonadas u ocráceas, con la exospora provista de papilas transparentes.

Habitación. — En los bosques de cupulíferas y betuláceas, siempre parásitas sobre los aparatos esporíferos de los *Scleroderma,* en verano y otoño.

Area. — Hallado con bastante frecuencia en la región septentrional y en los Pirineos.

Sección 9.ª—Pachypus.

BOLETUS PACHYPUS *Fr.*

Sinonimia.

Tubiporus extensus Paul.

Iconografía.

Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 24.
Fries. Swerig. Atl. Swamp., lám. 68.
Ventur. Myc. agr. Bresc., lám. 64, figs. 1 y 2.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 35, figs. 13 a 15; las figuras 10 a 12 representan una variedad.
Saund. et Sm. Myc. ill., lám. 17 (var. *albus*).
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 59, figs. 1 a 3.
Leuba. Champ. com. et ven., lám. 31.
Roqu. Hist. des Champ., lám. 8, fig. 2 (variedad).
Luc. Champ. France, lám. 73.
Inzenga. Fung. sicil., lám. 10, fig. 4 (variedad).
Gott. Halm. Pilz. Samm., fig. 83 (1.ª edición).
Lorin. Essb. und. gift Schwæmm., lám. 5, fig. 1.
Britz. Bolet., fig. 15.
Lenz. Nutzl. Schwæmm., fig. 60.
Letell. Fig. des Champ., lám. 641.
Gillet. Hymen., lám. 439.
Michœl. Führ., tomo I, fig. 15.
Aranz. Setas país vasco., lám. 11 b. y 35.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. 445. B.

Descripción. —Sombrerillo convexo y grueso de diez a quince centímetros de diámetro, con el borde algo aguzado y desigual; la superficie superior de color crema ocráceo o pardusco, pruinosa y casi tomentosa. Pedicelo ovoideo y bulbiforme, amarillento y con una reticulación blanca en el tercio superior, reticulado de rojo sobre fondo rosado o purpurino en la parte inferior. Carne compacta, amarillo-pálida y después sumamente azulado violácea, rosada en el pedicelo por la acción del aire. Tubos largos y finos, libres, amarillentos al principio, verdosos luego. Poros pequeños, redondeados, formando una superficie deprimida en el centro, amarillos, luego manchados de verde o azul. Esporas elipsoideas alargadas, de color ocráceo u oliváceo,

de unas diez y seis a diez y ocho μ en su dimensión mayor.

Habitación.—En los montes, brezales y bosques poco poblados, en verano y otoño.

Area.—Sólo se la ha mencionado en las provincias vascongadas.

Observación.—Es una especie venenosa.

BOLETUS ÆSTIVALIS *Fries.*

Sinonimia.

Tubiporus æstivalie Paul.

Iconografía.

Paulet. Tr. des Champ., lám. 1700 (mediana figura).
Fries. Swerige atl. Swamp., lám. 43.
Hogg et Johnst. Observ. on the veget. paras., lám. 13.
Hussey. Ill. of Briths. myc., tomo II, lám. 25.

Descripción.—Sombrerillo convexo, de diez a veinte centímetros de diámetro, con la superficie superior lampiña, al fin granulosa, pudiendo presentar coloración blanca, grisácea clara o rojiza. Pedicelo ovoideo, bulbiforme en la base, de color blanco de crema o rojizo, lampiño y finamente reticulado. Carne compacta, blanca, algo rojiza en la base del pedicelo y que no se altera por la acción del aire, con olor y sabor agradables. Tubos libres delgados, de color blanquecino sucio. Poros redondeados, de color de crema o grisáceos. Esporas elipsoideas, de diez a doce μ de diámetro mayor.

Habitación.—En los bosques de suelo arenoso y en los brezales, durante la primavera y el verano.

Area.—Demostrada su existencia en los Pirineos y en la región cantábrica.

Observaciones.—Es comestible.

BOLETUS LUPINUS *(Sow.) Fries.*

Sinonimia.

Boletus rubeolarius Sow. non Bull.
Boletus erythropus Sow.

Iconografía.

Sow. Engl. Fung., lám. 250 (variedad).
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 38, figs. 7 a 10.
Roze et Rich., Atl. des Champ., lám. 60, figs. 11 a 13.
Letell. Fig. des Champ., fig. 678 (dudosa).
Michœl. Führ. für Pilz., tomo I, lám. 14.
Mig. Krypt. Fl., tomo III, lám. I, 43 C.
Gillet. Hymen., lám. 439 (muy falsamente coloreada).

Descripción.—Sombrerillo convexo, de cinco a ocho centímetros de diámetro, con la superficie superior seca y teñida de color amarillento lívido u ocráceo muy pálido, que aparece manchado de verdoso sucio en algunas partes. Pedicelo de seis a ocho centímetros de altura, muy grueso, al principio ovóideo, luego más crecido, pero siempre es muy ancho (tres a cuatro centímetros) y levemente angostado en su porción superior; la coloración es semejante a la del sombrerillo, imperfectamente reticulada o más bien finamente jaspeada de rojo y amarillo pardo, especialmente en su mitad superior. Carne medianamente consistente, con olor y sabor ligeramente ácidos, de color grisáceo amarillento, que azulea en contacto del aire. Tubos libres, amarillentos, bastante largos. Poros pequeños, formando una superficie deprimida en el centro, de color anaranjado, más o menos rojizo en la madurez.

Habitación.—Aparece en verano y otoño, en grupos poco numerosos, en los bosques y arboledas.

Area.—Su existencia está comprobada hasta hoy en las provincias del Norte, Este y Centro.

BOLETUS FRAGRANS *Vittad.*

Sinonimia.

Boletus æreus Secr. non Bull.

Iconografía.

Vitt. Fung. mang., lám. 19.
Ventur. Myc. agr. Bresc., lám. 53, figs. 3 a 5.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 75, figs. 15 a 21.
Gillet. Hymen., lám. 574.
Michœl. Führ. für Pilz., tomo III, lám. 49.

Descripción.—Sombrerillo convexo y luego casi plano, de cuatro a seis centímetros de diámetro, con la superficie superior levemente tomentosa, pardo negruzca o pardo olivácea, manchada a veces de rojizo y con los bordes aguzados y vueltos hacia la cara inferior. Pedicelo grueso, al principio ovóideo o casi bulboso, después fusiforme, engrosado hacia su mitad, aguzado en su base, liso, amarillo anaranjado, manchado de purpúreo, resultante de la existencia de puntitos rojos más o menos aproximados. Carne amarillenta, que al pasarse adquiere coloración azulada, verdosa y aun rojiza, siempre pálida, con olor agradable. Tubos pequeños, casi libres, que llegan hasta el pedicelo, amarillentos. Poros redondeados, amarillos y luego verdosos, formando una superficie no deprimida en su centro.

Habitación.—Se halla en los sitios sombríos de los bosques, durante el otoño.

Area.—Comprobada su existencia en la región septentrional, central y oriental de la Península.

Gen. **STROBILOMYCES** *Berk.*

Aparato esporífero constituído por un sombrerillo blando y carnoso, sostenido por un pedicelo central. La cara supe-

rior del sombrerillo, y en gran parte la del pedicelo, presentan un relieve acentuado por las escamas numerosas, grandes y gruesas que las adornan. El sombrerillo lleva en su parte inferior numerosos tubos prismáticos tapizados interiormente por el himenio y muy sólidamente adheridos a la carne. Poros anchos y gruesos poligonales. Pedicelo fibroso y grueso, sin verdadero anillo, pero sí con un reborde formado por las escamas superiores.

STROBILOMYCES STROBILACEUS *(Pers.) Berk.*

Sinonimia.

Boletus strobilaceus Scop.
Boletus squarrosus Pers.
Strobilomyces Lepiota Ventur.
Strobilomyces floccosus Vahl.

Iconografía.

Dicks. Pl., Krypt. Brit., lám. 3, fig. 2.
Rostk. Deutsch. Fl., tomo IV, lám. 28.
Ventur. Mic. agr. Bresc., lám. 13, figs. 1 y 2.
Scop. Ann. Soc. Hist. Nat., tomo IV, lám. 1, fig. 1.
Pers. Myc. eur., lám. 19.
Krombh. Nat. albild. Schwæmm., lám. 4, figs. 31 a 34, y lám. 74, figs. 12 y 13.
Gott. Hahn. Pilz. Samml., fig. 103.
Roze et Rich. Atl. des Champ., lám. 53.
Britz. Bolet. fig. 21.
Quel. Champ. Vosg., Jura, lám. 16, fig. 1.
Pat. Tabl. anal., lám. 675.
Gillet. Hymen., lám. 425.
Duf. Atl. Champ., lám. 52.
Mig. Krypt. Fl. tomo III, lám. I, 41.
Dumée. Nouv. Atl. Champ., lám. 43.

Descripción.—Sombrerillo hemisférico y luego convexo,

de 10 a 15 centímetros de diámetro, con la superficie superior cubierta de grandes papilas escuamiformes, patentes o empizarradas, sedosas, grisáceas o amarillento parduscas. Pedicelo fibroso carnoso, desnudo y blanco en su ápice y cubierto en gran parte de su longitud por escamas semejantes a las del sombrerillo, de las que las superiores, soldadas entre sí, simulan un reborde anular. Carne algo fofa, blanca-luego rosada y, por último, pardo negruzca. Tubos blanquecinos, adheridos al pedicelo. Poros anchos, angulosos, blan, cos, que por la presión de los dedos se tiñen de rojo o que vira luego al pardo amarillento. Espora esférica o elipsoidea, de unas cinco μ de diámetro máximo, con la exospora provista de papilas pardo rojizas.

Habitación.—En los bosques sombríos y de suelo humífero, durante el verano y otoño.

Area.—Sólo se ha comprobado su existencia en las regiones cantábrica y central.

(Continuará.)

EUDIO-GRISÚMETRO

(NUEVO APARATO INDUSTRIAL PARA EL ENSAYO DE LOS GASES COMBUSTIBLES)

POR ENRIQUE HAUSER.

(Continuación.)

Estos experimentos nos hacen ver, y más claramente los del día 9-2-17, que en el primer ensayo, en que las roscas contenían aire, la reducción de la contracción es muy sensible; pero que una vez que, restablecida la presión, ese hueco se llena de agua, entonces los resultados son comparables entre sí.

Como la glicerina puede salirse fácilmente de las roscas, opté por el empleo de la papilla de caolín, que utilicé en lo sucesivo.

El estudio de la influencia posible del orificio de las llaves en esta causa de error, fué estudiado por mí partiendo de las siguientes consideraciones. Si por el mal estado de la llave se almacena en su orificio una parte del gas combustible durante la explosión (sin llegar a salir al exterior), y vuelve después al depósito, podemos quemarle entonces por la incandescencia de la espiral de platino, y el aumento de la contracción nos dará idea del error cometido.

Las experiencias hechas con mezcla oxhídrica al 20 por 100 $(H_2 + O)$ fueron las siguientes, en las que se indica cuándo la combustión se realiza solamente por explosión, o si, además, se práctica por incandescencia.

Fecha.	Modo de combustión.	Contracción por 100.
15-11-15 (29)	Explosión	19,70
»	Exp. e inc.....	19,60
»	Idem	19,60
	Explosión	19,70
	Exp. e inc.....	19,60

Es decir, que cuando se verifica incandescencia después de la explosión, los resultados son más bajos que en caso de utilizarse la explosión solamente, y esto hace creer en la existencia de gases almacenados por la presión en los orificios de las llaves, los cuales tienen tiempo de volver durante el que tardan en realizarse las incandescencias. Para fijar ideas diremos que la mezcla gaseosa utilizada produce escasamente en la explosión una sobrepresión de 3 atmósferas (*), y como el volumen del orificio de cada llave es de 0,055 cc., o sea de 0,11 para los dos, puede desaparecer momentáneamente, $3 \times 0{,}11$ cc. $= 0{,}33$ cc., lo cual nos daría un exceso de contracción aproximada de $\frac{0{,}33}{50} = 0{,}66$ por 100, mientras el error en defecto por gas no quemado sería el quinto de esa cantidad, o sea 0,13 por 100, si todo el almacenado en el orificio de las llaves volviese al depósito después de la explosión. Ahora bien, como el error obtenido es por exceso y sólo representa 0,10 por 100, es decir, el sexto de dicha cantidad (0,66), he-

(*) Según D. Clerk (Oil & Gas Engine, 7.ª ed., pág. 101).—Una mezcla de aire, que contiene 1/7 de su volumen de hidrógeno, produce una presión máxima de 41 lb. por pulgada cuadrada sobre la atmosférica.

mos de admitir que la influencia de los orificios de las llaves puede anularse con buenas llaves de amplia superficie de contacto, quedando, sin embargo, el error en el caso examinado dentro de los límites admisibles en esta clase de aparatos.

No hice experimentos en este sentido con mezclas grisuosas.

5.° *Poros en el referido cemento de unión de los casquillos al depósito central* (v).— La existencia de estos poros, siempre que no fueren de magnitud suficiente para ocasionar fugas, nos daría una contracción por exceso medida en el primer instante, y una disminución de la misma si repetimos las lecturas algún tiempo después, cuando hayamos dado lugar a su vuelta al depósito de los gases que almacenó el cemento. A este fin pensé en sustituir el cemento plúmbico, que se solidificaba mediante reacción química (fraguado), por un cemento fusible que al solidificarse por enfriamiento fuese de naturaleza menos porosa que aquél parecía tener. Los experimentos se hicieron con mezcla oxhídrica de cerca del 20 por 100 de (H_2 + O), y como cemento fusible se eligió uno de los lacres que a mi parecer era el mejor de los derivados del *mastic Regnault*, y conocido por *mastic Regnier*.

Los resultados que me indujeron a suponer esta causa de error fueron los del siguiente ensayo:

FECHA	MEZCLA	CONTRACCIÓN por 100.	TIEMPO transcurrido desde el fin del primer ensayo.
6-12-15 (30)	(H_2 + O) con aire, próximamente al 20 por 100.	19,50 19,40	15 minutos después.

Con este motivo hice la siguiente serie de ensayos comparativos entre los aparatos, uno con cada clase de cemento.

FECHA	MEZCLA	CONTRACCIÓN por 100.		CEMENTO del aparato.
			Media.	
11-12-15 (31)	($H_2 + O$) con aire, próximamente al 20 por 100.....	19,86 19,86 19,74	19,82	Mastic Regnier.
	Idem.....	19,80 ¿19,60? 19,80	19,73	Glicerilato de plomo.

Luego realicé otra serie, con nueva mezcla de la misma ley aproximada:

FECHA	MEZCLA APROXIMADA	CONTRACCIÓN por 100.		CEMENTO
			Media.	
13-12-15 (32)	20 por 100 ($H_2 + O$) con aire.....	19,86 19,79 19,79 19 77	19,80	Mastig Regnier.
		19,76 19,70	19,73	Cemento plúmb.º

En vista de que la diferencia entre los resultados en ambos casos eran del orden de la segunda decimal, aunque un poco menores con el cemento a base de plomo, y como estos errores eran casi del orden de los de lectura y de constante, volví a repetir los primeros ensayos del 6-12-15, obteniendo los siguientes resultados con el mismo eudiogrisúmetro de cemento plúmbico en que hice los ensayos a que acabo de referirme.

FECHA	MEZCLA APROXIMADA	CONTRACCIÓN por 100.	TIEMPO transcurrido desde el fin del ensayo.
18-12-15 (33)	20 por 100 ($H_2 + O$) en aire.	19,60 19,60 19,60	15 minutos más tarde 18 minutos después.
	Idem.	19,76 19,76	15 minutos más tarde

Estos ensayos vinieron a demostrarme que no existía la causa de error temida por gases ocluídos en el cemento a base de plomo, probablemente a causa de llenarse sus poros de agua, y que las diferencias del primer ensayo citado han de atribuirse a algún error de operación por una gota de agua retenida en las paredes del tubo *t* de medidas, y que pueden hacer variar una lectura en el valor de la diferencia obtenida.

Ahora bien: como la fabricación de un eudio-grisúmetro con cemento fusible tiene ciertas dificultades que no ocurren con el empleo del cemento fraguable referido, y por más que éste, cuando está mal amasado y poco flúido, puede tener poros, aquél, si se calienta demasiado después de fundido, puede también presentarlos; y como además todo cemento resinoso resulta, por poco que sea, algo soluble en los disolventes de las grasas, constituye su empleo un inconveniente para la limpieza de estos aparatos cuando se trata de desengrasarlos, y me he mantenido, por el momento, con el cemento plúmbico, a falta de otro mejor. De todos modos, es curioso observar que el empleo del cemento fusible no ha producido aumento casi apreciable de contracción debida a su combustión, o, en todo caso, sólo ha habido una ligera oxidación superficial.

6.° *Posible influencia catalítica del alambre de platino del grisúmetro para mejorar la combustión rápida de la*

mezcla explosiva.—Sabido es que las explosiones o combustiones rápidas dejan, en ciertas condiciones, un residuo de gas combustible no quemado, que puede proceder realmente de una combustión incompleta, debido a la influencia de los gases de la combustión sobre el resto de la mezcla, o de la disociación de parte de la porción quemada, a causa de la elevada temperatura de la combustión. Este efecto puede considerarse en todo caso resultado de un equilibrio químico, el cual pudiera, por la brusquedad del enfriamiento, representar un falso equilibrio que podría ser distinto en presencia de un acelerador o catalizador. Desde este punto de vista, y recordando el empleo por Langmuir de un alambre fino de platino para el estudio del equilibrio de disociación del vapor de agua, pensé si la espiral de platino que existe en el interior de mi grisúmetro podía mejorar el resultado de una combustión por explosión en las condiciones del trabajo ordinario. Ante todo era necesario conocer la importancia de este error. Al efecto revisé los trabajos de Bunsen y Doyère, con referencia a la mezcla detonante *($H_2 + O$)*, que pueden resumirse como sigue.

Bunsen encontró que las siguientes mezclas dejan los residuos que se indican (*):

(*) *Methodes gazometriques*, par Robert Bunsen-1858, pág. 65. Los primeros ensayos de Bunsen y Kolbe, como tomados de los Anales de Liebig, tomo LIX, pág. 208, están citados por MM. Regnault y Reiset en los Annales de Chimie et de Physique, 3 eme., serie 1848, pág. 350. Los resultados, algo elevados para el valor del residuo, son como sigue:

($H_2 + O$) EN 100] PARTES DE		Residuo después de la explosión, referido a 100 partes de aire.	Relación del residuo de gas combustible al volumen de éste, en milésimas.
Mezcla.	Aire.		
17,50	21,20	100,79	37,4
26,70	36,39	100,36	9,9
29,55	40.00	100,10	2,5
32,95	48,98	99,99	Empieza la combustión del nitrógeno

$(H_2 + O)$ EN 100 PARTES DE		Residuo después de la explosión, referido a 100 partes de aire.	Relación del residuo de gas combustible al volumen de éste, en milésimas.
Mezcla.	Aire.		
20,71	26,26	100,02	0,76
25,73	34,66	100,15	4,34
30,42	43,72	100,07	1,60
33,83	51,12	99,98	Empieza la combustión del nitrógeno

Los resultados de Doyère en las mezclas de gas detonante y aire son como sigue (*):

$(H_2 + O)$ EN 100 PARTES DE		Residuo después de la explosión, referido a 100 partes de aire.	Relación del residuo del gas combustible al volumen de éste, en milésimas.
Mezcla.	Aire.		
15,2	17,5	100,45	25,7
16,0	19,0	100,00	0,0
16,0	19,0 otro ensayo	100,10	5,25
16,3	19,5	100,15	13,00
16,3	19,5 otro ensayo	100,00	0,0
16,6	20,0	100,05	2,5
18,4	22,5	100,00	0,0
20,0	25,0	100,00	0,0
23,1	30,0	100,00	0,0
28,6	40,0	99,95	Empieza la combustión del nitrógeno.
28,6	40,0 otro ensayo	100,00	
30,6	44,2	99,80	»
31,2	45,3	99,85	»

Como se ve por estos resultados de Doyère, y entre los límites considerados, es decir, entre los que puede hacerse un análisis por ser la combustión casi completa, las diferencias debidas a otras causas de error en el análisis son comparables, al no acercarse a los extremos de la escala, a los

(*) *Etudes sur la respiration*, par M. L. Doyère. Annales de Chimie et de Physique, 3 eme., serie 1850, págs. 51-2.

valores de los residuos que se buscan; por esta razón pensé que sería más exacto, para conocer el valor de esos residuos, quemarlos después, sirviéndome para ello del grisúmetro ideado por Coquillon en una época posterior a cuando Bunsen, Regnault y Doyère practicaron sus estudios. Además, con objeto de que tales resultados puedan ser de utilidad práctica, estimo, como en los cuadros anteriores, el valor del residuo en milésimas del volumen del gas combustible, que es igual a la relación entre las contracciones obtenidas por la combustión lenta del residuo y en la explosión.

Estas determinaciones podían hacerse de dos maneras distintas:

1.° Con una sola toma de muestra en dos aparatos. En este caso se podía producir la combustión por explosión en un aparato, y luego pasar la mezcla sobrante a un grisúmetro sensible para producir en éste la combustión del residuo, después de absorber, en su caso, el anhidrido carbónico formado.

2.° Con dos tomas de una misma muestra en un solo aparato, provocando en la una la combustión por explosión solamente y por explosión y combustión catalítica en la otra. Este era el caso obligado si queríamos operar con e eudio-grisúmetro, pues a causa de la cámara de gas que queda en el tubo *t* y en el orificio de la llave inferior, no es posible producir la segunda combustión, si se ha verificado ya la lectura de la producida por la explosión. Ahora bien, como la sensibilidad del tubo *t* empleado como eudiómetro es mucho menor que la necesaria para utilizarle como grisúmetro, las diferencias encontradas carecerían de precisión; de ahí que eligiese el primer método, en el que utilicé alguna vez un grisúmetro sensible de los míos (con constante = 0,7 en vez de ser aproximadamente 2 como en el eudiómetro, es decir, unas tres veces más sensible que éste), al objeto de la segunda combustión.

Para llevar a cabo estos ensayos procedí con el mayor volumen posible de muestra, empleando al efecto una pipeta Hempel-Pfeiffer de 145 cc. de capacidad, lo que me permitiría, después de la explosión, hacer dos combustiones grisumétricas de 50 cc. cada una.

He aquí el resultado de los primeros ensayos hechos con mezcla de $(H_2 + O)$ y aire.

FECHA	Ley deducida de los volúmenes mezclados.	Explosión. — Residuo total calculado por 100.	COMBUSTIÓN DEL RESIDUO Contracción por 100.		Relación del volumen de gas en la segunda combustión al de la primera, en milésimas.
			Medida.	Referida al volumen primitivo de mezcla.	
	$(H_2 + O)$				
16-11-15 (34)	15,90 %	84,10	0,14	0,119	7,5
	19,60 %	80,40	0,10	0,08	4,1
	»	»	0,105	0 084	4,3
	25,00 %	75,00	0,014	0,011	0,43
18-11-15 (35)	Con mezcla de aire y gas de Caldones, proporción equivalente en CH_4				
	CH_4	absorbido el CO_2			
	8,3 %	75,1	0,105	0,079	4,75

FECHA	Ley deducida de los volúmenes mezclados.	Explosión. — Residuo total calculado por 100.	COMBUSTIÓN DEL RESIDUO Contracción por 100. Medida.	Referida al volumen primitivo de mezcla.	Relación del volumen de gas en la segunda combustión al de la primera, en milésimas.
24-11-15 (36)	Con mezcla de gas de alumbrado y aire.				
	Gas de al.° 12,07	absorbido el CO_2 (*) 75,86	0,189	0,143	8,45
24-11-15 (37)	Mezcla formada con la anterior, a la que se añade gas detonante en la proporción de $(H_2 + O)$ = 10,20 por 100 del volumen total (**).				
	10,20 % $(H_2 + O)$ 10,80 % gas de al.° 79,00 100,00	68,20	0,105	0,0685	4,5
	Como se ve, por la adición de mezcla detonante se ha reducido a la mitad el volumen del residuo combustible con relación al de gas de alumbrado.				

En estos ensayos, números (34), (35), (36) y (37), la combustión del residuo combustible se hizo en uno de mis grisúmetros de constante = 0,7; las que siguen se han hecho con el grisúmetro Schöndorff, operando sobre mercurio y con mezcla detonante $(H_2 + O)$.

(*) Admitiendo, según experiencias anteriores, que contracción + CO_2 = 2 v, de donde 100-24,14 = 75,86, y la contracción = 1,4 V; V = volumen del gas de alumbrado.

(**) 100 — 10,20 = 89,80 de mezcla de gas de alumbrado y aire, de modo que la mezcla contiene 89,80 × 0,1207 = 10,80 de gas de alumbrado. El valor de la contracción, más el del ácido carbónico, será igual al de la mezcla detonante mas el doble del volumen del gas alumbrado, y, por tanto, el residuo será 100 — 10,20 — 2 × 10,80 = = 68,20.

FECHA	Ley de la mezcla. (H_2+O)	Explosión. — Residuo total medido.	COMBUSTIÓN DEL RESIDUO Contracción por 100.		Relación del volumen quemado en la segunda combustión al de la primera, en milésimas.
			Medida.	Reducida al volumen inicial de la mezcla	
30-11-15 y 1-12-15 (38)	23,95 %	76,05	0,062	0,0475	1,98
2-12-15 (39)	24,1	75,90	0,061	0,0462	1,92
3-12-15 (40)	15,64	84,36	0,091	0,0766	4,9

Resumiendo estos resultados, que no son más que un tanteo, vemos que difieren entre sí mucho menos que los de Bunsen y sobre todo que los de Doyère, y aunque no se puede asegurar que sean cantidades variables que oscilen algo alrededor de un valor medio, deben, sin embargo, representar magnitudes decrecientes regular y rápidamente con el aumento de la ley del gas, mientras no empieza a quemarse el nitrógeno, según se representa en la curva de la figura 4.

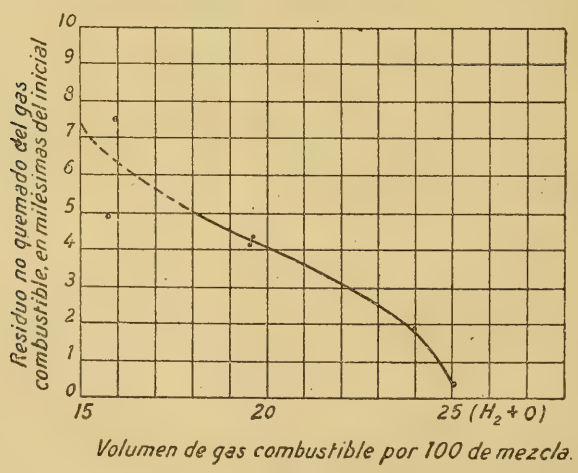


Figura 4

Si añadimos estas diferencias a las contracciones correspondientes, veremos que a los siguientes valores obtenidos corresponden los contenidos reales que se expresan a continuación:

16 %	$16 + 16 \times 0{,}006 = 16{,}096$
20 %	$20 + 20 \times 0{,}004 = 20{,}080$
25 %	$25 + 25 \times 0{,}001 = 25{,}025$

es decir, que la parte de gas no quemado es casi despreciable, dentro de los límites de error del eudio-grisúmetro, hacia el 16 por 100 de $(H_2 + O)$ y empieza a serlo al 20 por 100 para no poderse tener en cuenta al 25 por 100, sin que podamos exceder el 35 por 100, a menos de quemar apreciablemente el nitrógeno.

Y ahora volvemos a hacernos la pregunta referida al principio de esta quinta parte: ¿tiene alguna influencia en el valor de la contracción la presencia, en el interior de la cámara de explosión, de una espiral de *Pt?*

Lo que a primera vista se ocurre es construir dos aparatos semejantes con espiral de platino uno y sin ella otro (eudiómetro), y comparar los resultados. Así hice, en efecto, y si en un principio (11-10-15), cuando la construcción de estos aparatos era defectuosa, por estar insuficientemente estudiados, las diferencias fueron mayores que las que a dicha causa pudieran atribuirse, una vez que conseguí perfeccionar su construcción, como consecuencia de estos estudios, obtuve (con mezcla oxhídrica al 25 por 100 de $H_2 + O$) los siguientes resultados, estrechamente comparables entre sí:

10-2-17	Sin espiral de platino	19,82	19,90	Media, 19,86
(40 bis)	Con ídem íd.....	19,88	19,88	

Entretanto me decidí a buscar un medio más sensible y exento de las causas de error que entonces no sabía aún eliminar, y procedí al empleo del aparato Hempel-Hauser en combinación con la pipeta Hempel-Pfeiffer, en la cual ope-

raba sobre agua con mezcla oxhídrica, e introduciendo a voluntad, por el orificio de la llave inferior de la pipeta, después de quitar momentáneamente el macho de aquélla, una espiga de alambre de platino de un diámetro, comparable al de los eudio-grisúmetros, obtuve los siguientes resultados:

		Contracción por 100
28-10-15 (41)	Con alambre de *Pt*	19,48
	Sin alambre de *Pt*	19,55
2-11-15 (42)	Con alambre de *Pt*	19,47
	Sin alambre de *Pt*	19,47

Estos resultados, unidos a los que en presencia de alambres en el interior de la pipeta de explosión obtuve en otras condiciones, con referencia a las causas primera y segunda, días (6-11-15), (27-11-15) y (18-12-15), me hicieron ver que la influencia catalítica de la espiral de *Pt* podía considerarse despreciable; pues estando fría sólo parecía ejercer una acción retardatriz, dificultando la combustión.

7.° *Influencia de la situación del punto de inflamación de la mezcla explosiva por la chispa eléctrica sobre la mejor combustión de aquélla* (s).—Ya he dicho antes que, para el análisis de los gases combustibles por explosión, sólo pueden emplearse las mezclas que los contienen entre ciertos límites, siendo éstos el de combustión perfecta y el inferior de inflamabilidad por arriba, que se llama de explosividad, pues sólo cuando la llama es capaz de propagarse en sentido descendente puede hacerlo en todos sentidos produciendo explosión.

Estos límites de explosividad son próximamente los indicados a continuación, para los siguientes gases:

Hidrógeno.....	10
Oxido de carbono	16
Gas de alumbrado	8,5
Metano	6,1

pero debe tenerse presente que, aun entre estos límites, como la velocidad de propagación de la llama es muy pequeña, pueden producirse remolinos que hagan que parte de la mezcla no arda (combustión incompleta), o que, como en el caso de los hidrocarburos, su combustión sea imperfecta, es decir, con producción de óxido de carbono e hidrógeno. En ambos casos la contracción es errónea por defecto, y los resultados de poco valor para el análisis.

Estos errores son de importancia enorme cuando consideramos mezclas de una ley comprendida entre el límite inferior de inflamabilidad por abajo y el mismo límite por arriba, que acabamos de indicar.

La inflamabilidad por la parte inferior tiene ya lugar, según H. F. Coward & F. Brinskley (*), a las siguientes leyes:

Hidrógeno	4,1 por 100
Metano	5,3
Oxido de carbono	12,5
Acetileno	2,8

pero la combustión está lejos de ser completa, así, en el caso del hidrógeno, para una ley de 5,1 por 100, sólo se quema la mitad del gas existente en la mezcla. Con referencia al metano, diré que una mezcla al 5,65 por 100, que no se inflama por arriba, inflamada por el centro sólo ardería desde este punto a la parte superior, e inflamada por abajo ardería en su conjunto, pero no en su totalidad. Así, según experimentos hechos por mí (**) (27-3-908), la inflamación —por abajo con chispa—de una mezcla al 5,46 por 100 produjo una combustión con remolinos que dejó por quemar 16,70 por 100 del metano total, y produjo óxido de carbono equivalente a 4,14 por 100 del metano total, imperfectamente quemado. De estas consideraciones deducimos que es conveniente colocar en los eudiómetros el punto de

(*) Transactions of the Chemical Society, 1914, pág. 1885.

(**) El grisú en las minas de carbón, 2.ª Conferencia experimental, 1908, páginas 121-123.

inflamación de la mezcla en su parte inferior, para facilitar la combustión de las mezclas débiles; en cambio, para las mezclas ricas, la colocación del punto de inflamación es de poca importancia.

De todos modos, si por explosión obtenemos, en una mezcla hidrogenada, una contracción inferior a 15 por 100, de menos de 12 por 100 en el grisú o de 24 por 100 en el óxido de carbono, deberemos diluirlas de mitad y operar con el grisúmetro para obtener resultados exactos.

Si con objeto de contrarrestar este inconveniente y al observar una explosión dudosa, para aprovechar la operación, y *antes de hacer la lectura,* tratamos de quemar el residuo por medio del grisúmetro de mi aparato, deberemos tener presente que, si bien ésto daría resultado para el caso de hidrógeno, no sería así en el caso del óxido de carbono e hidrocarburos, pues la presencia de una gran cantidad de anhidrido carbónico dificulta mucho la combustión en el grisúmetro, si no hay un gran exceso de oxígeno.

No hay que referirse aquí al límite superior de inflamabilidad de los gases, pues como ya dijimos antes, el máximo de contenido del gas combustible en la mezcla no debe exceder del de combustión perfecta, y aun en este caso, como, por ejemplo, en el metano, si nos acercamos al 9 por 100 en su mezcla con el aire, queda parte del metano por quemar, por no existir exceso suficiente de oxígeno, y si añadimos exceso de este gas para esa proporción de metano, se hace perceptible ya la combustión del nitrógeno. De manera que, para cada gas, hay una ley de mezcla, alrededor de la cual deben hacerse los análisis para que los resultados correspondan a su contenido real en gas combustible, la cual está alrededor del 8 por 100 para el metano, siendo de mayor amplitud para las mezclas con hidrógeno (gas de alumbrado, de gasógenos, etc.), variando, como ya dijimos, según Bunsen, entre los límites de 20 y 33 por 100 para las mezclas de gas de pila $(H_2 + O)$ y aire.

8.° *Influencia del volumen de la cámara de explosión del eudio-grisúmetro sobre las condiciones de combustión de la mezcla* (s).— Debiendo contribuir a que la explosión sea más o menos completa la relación que exista entre la superficie de la cámara de explosión a su volumen, se comprende que mientras menor sea esta relación, más completas serán las combustiones.

Para fijar ideas haremos la comparación, en nuestro caso, entre un eudio-grisúmetro de modelo corriente, en el cual el volumen del depósito esférico es próximamente de 50 cc. y el de la pipeta Hempel-Pfeiffer de 150 cc., siendo la relación de estos volúmenes $V/V' = 3/1$; la de sus superficies respectivas de $s/s' = (V/V')^{2/3} = (3/1)^{2/3} = 2{,}07/1$, es decir, doble cuando el volumen es triple, o sea que la superficie enfriadora de la pipeta Hempel es relativamente 1/3 menor que la del depósito del eudio-grisúmetro.

Como luego veremos, en la práctica su influencia no se deja sentir, aun en las mezclas débiles, hasta el punto de motivar diferencias entre ambos aparatos, que no puedan atribuirse a otras causas de error.

(Continuará.)

Contribución al conocimiento de la electrólisis con corriente alterna.

POR ANTONIO RÍUS MIRÓ

(Continuación.)

Los resultados expuestos anteriormente, por no ser absolutamente concordantes, pueden parecer algo impropios para hacer deducciones sobre la influencia de la distancia entre los electrodos; para evitar la causa de inseguridad que representan las variaciones de la frecuencia, se han hecho numerosas determinaciones con dos cubas dispuestas en serie y con los electrodos distintamente separados; se han empleado también intensidades suficientes para que el voltaje en los terminales fuese superior a 6 voltios eficaces, habiéndose observado siempre un rendimiento algo mayor en la cuba que presentaba mayor resistencia, lo cual se explica por la mayor elevación de temperatura del electrólito. Así puede afirmarse que la distancia entre los electrodos, o mejor la diferencia de potencial entre los mismos, no influye en el rendimiento, y, por tanto, en el proceso electroquímico que lo origina, lo cual es de presumir, en cuanto el fenómeno químico que se produce en un electrodo por el paso de la corriente depende del potencial *electrodo-solución* y éste, que determina la densidad de corriente, no puede variar porque hagamos muy grande o muy pequeña la fuerza electromotriz aplicada a los terminales de la cuba, si mantenemos constante la densidad de corriente.

Determinaciones con corriente continua conmutada.—Los trabajos de Max le Blanc y K. Schick sobre este asunto son tan completos que difícilmente podrá hallarse nada nuevo continuándolos. Pero las numerosas determinaciones he-

chas por aquellos autores, por la precisión con que se verificaron y la diversidad de las condiciones empleadas, han de ser muy útiles cuando se trate de comprobar la bondad de los medios con que uno mismo va a empezar una serie de determinaciones en un dominio distinto. Con este exclusivo objeto hemos hecho numerosas apreciaciones del rendimiento de la disolución del cobre en cianuro potásico mediante la corriente continua conmutada, y durante ellas hemos tenido ocasión de modificar repetidamente nuestro conmutador hasta dejarlo en la forma que hemos descrito, y que, salvo ligerísimos detalles, nos parece la más apropiada para esta clase de estudios. También la disposición de los electrodos fué modificada hasta encontrar la que reunía mayor comodidad y exactitud.

Como nuevo, resulta de nuestros trabajos que un factor, al cual no prestaron atención ni Max le Blanc y K. Schick ni los demás investigadores que se han dedicado a estas electrólisis, que es la agitación del electrólito, influye notablemente en el rendimiento. Como ejemplo podemos citar los resultados siguientes obtenidos con 3.900 conmutaciones por minuto, cianuro potásico normal y densidad de corriente de 1 amperio por decm.²

	Rendimiento.
Agitando enérgicamente..... ...	0,603
» menos enérgicamente....	0,456
Agitación intermitente.....	0,319

La teoría expuesta por Max le Blanc hace prever estos resultados, puesto que si la agitación es muy enérgica los iones $Cu^{\cdot}$ emitidos en el período anódico son arrastrados lejos del electrodo, de manera que para volver a él durante el período catódico necesitan más tiempo, y, por tanto, tienen mayores probabilidades de poderse disimular en el anión complejo. Sin embargo, dicho autor agita débilmente con una corriente de hidrógeno, y nada hace en su trabajo

para determinar la influencia innegable de la agitación en los resultados obtenidos.

IV

Electrodos de *Cu*.—Electrólisis con corriente alterna de una solución de ácido sulfúrico.

Para mejor comprensión de los fenómenos que tienen lugar en la electrólisis con corriente alterna y electrodos de cobre de una solución de ácido sulfúrico, expondremos antes un resumen de los conocimientos actuales sobre la electrólisis con corriente continua de una disolución de sulfato cúprico acidulada con ácido sulfúrico; con la corriente alterna se suceden más o menos rápidamente los mismos fenómenos que en aquel caso se producen en el ánodo y cátodo.

Electroquímicamente un electrodo de cobre sumergido en una disolución de sus sales puede dar lugar a las siguientes modificaciones:

1.ª Reducción de la sal cúprica a cuprosa según la ecuación

$$Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \longrightarrow Cu^{\cdot} \quad (1).$$

El potencial necesario para esta transformación, según hemos expuesto en otro lugar, es $E_{Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}} = +0{,}15$ voltios.

2.ª Reducción de los iones cúpricos a cobre metálico.

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \longrightarrow Cu \quad (2)$$

cuyo potencial correspondiente es $E_{Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}} = +0{,}33$ voltios.

3.ª Reducción de la sal cuprosa a cobre metálico.

$$Cu^{\cdot} + \ominus \longrightarrow Cu \quad (3)$$

que corresponde al potencial más positivo $E_{Cu \longrightarrow Cu^{\cdot}} =$ $= 0{,}51$ voltios.

Además de estas reacciones, que no pueden verificarse sin variación de la carga total de electrones, hay que tener en cuenta las siguientes reacciones puramente químicas:

1.ª Equilibrio químico entre los iones cuprosos y cúpricos según expresa la siguiente ecuación:

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons 2\,Cu^{\cdot} \quad (4),$$

en la cual por ser constante la concentración del cobre metálico ha de verificarse

$$\frac{(Cu^{\cdot})^2}{(Cu^{\cdot\cdot})} = \text{constante.}$$

El valor de esta constante (37) a la temperatura ordinaria es muy pequeño; con la temperatura se eleva de tal modo que una solución de ácido sulfúrico saturada con sulfato cuproso a una temperatura elevada mediante la disolución anódica de cobre, según trabajos de F. Foerster (38) y F. Fischer (39), produce por enfriamiento bellas cristalizaciones de cobre metálico.

2.ª Hidrólisis del sulfato cuproso según la reacción de equilibrio.

$$SO_4\,Cu_2 + H_2\,O \rightleftharpoons SO_4\,H_2 + Cu_2\,O \quad (5)$$

que da lugar a una cristalización de óxido cuproso no lejos del punto en que se produce la sal cuprosa, si la concentración del ácido sulfúrico no es suficiente para invertir de derecha a izquierda la reacción (5).

3.ª Oxidación de la sal cuprosa mediante la acción del oxígeno disuelto en el electrólito:

$$SO_4\,Cu_2 + O + SO_4\,H_2 = 2\,SO_4\,Cu + H_2\,O \quad (6).$$

¿Qué fenómenos ocurrirán en un ánodo de cobre por el

paso de la corriente? Siendo el más negativo de los potenciales el que corresponde a la transformación $Cu^{\cdot} + \oplus \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ será este fenómeno el que tendrá lugar, si la concentración de los iones cuprosos es suficiente para mantener la densidad de corriente con que se verifique la electrólisis. Siendo muy pequeño el valor de la constante de equilibrio de la reacción (4) la concentración de los iones cuprosos ha de ser insignificante a la temperatura ordinaria, y de aquí que el potencial necesario para transformarlos en iones cúpricos se eleve, aún para densidades de corriente insignificantes, por encima del potencial necesario para la emisión de iones cúpricos; a partir de este momento el paso de la corriente positiva tendrá lugar mediante la emisión de iones divalentes. Así sucede prácticamente; en una solución de ácido sulfúrico o de sulfato de cobre un ánodo de este metal se disuelve sensiblemente con arreglo a la ley de Faraday en el supuesto de la formación de iones divalentes. Sin embargo, una determinación cuidadosa nos haría ver que realmente la disolución tiene lugar de tal modo que si quisiésemos aplicar la ley antes mencionada tendríamos que admitir que se forman iones de valencia comprendida entre dos y uno, o dicho de otro modo, que la disolución del cobre observada es mayor que la teórica. Notaríamos también la formación de un depósito pulverulento de cobre sobre el ánodo de este metal. La disolución del cobre con formación de iones divalentes es un fenómeno que va acompañado de una notable polarización, que según Max le Blanc (40) se trata no solamente de una polarización de concentración, sino también química. Esta polarización ocasiona una elevación del potencial anódico por encima del que corresponde a la emisión de iones cuprosos, por lo cual la disolución del cobre no tiene lugar exclusivamente bajo la forma divalente. Se formarán, por tanto, al lado de los iones cúpricos los cuprosos, y realmente en una proporción tanto más favorable para éstos cuanto mayor sea el poten-

cial anódico, o, lo que es equivalente, cuanto mayor sea la densidad de corriente.

Junto al ánodo, la concentración de los iones cúpricos, aun en el caso de una agitación muy enérgica, es más elevada que en el resto del electrólito, por lo cual la concentración de los iones cuprosos que intervienen en el equilibrio (4) será mayor que la tolerada lejos del electrodo. Cuando por difusión los iones cuprosos pasen a la disolución más pobre en iones cúpricos, el exceso deberá transformarse en iones cúpricos y cobre metálico con arreglo a la reacción

$$2\,Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot}\ Cu.$$

El cobre así precipitado queda finamente dividido (41), y cuando no se forma demasiado lejos del ánodo, queda fijo sobre él y vuelve a disolverse de manera que si todo el cobre disuelto bajo la forma monovalente verificase la anterior reacción junto al ánodo, la ley de Faraday podría aplicarse exactamente en el supuesto de la formación de iones cúpricos, pues cada dos iones cuprosos, cuya carga es $2 + 96540$, coulombios da lugar a un ión cúprico con la misma carga y un átomo de cobre metálico dispuesto para disolverse nuevamente. Esta condición se verificará tanto mejor cuanto mayor sea la velocidad de difusión, y como ésta, según la ley de Fick, es proporcional a la caída de concentraciones, aumentará con la concentración del producto de la electrólisis junto al ánodo, es decir, con la densidad de corriente. Por tanto, la disolución anódica del cobre en su forma divalente será tanto más perfecta cuanto mayor sea la densidad de corriente. Una influencia completamente opuesta tiene la temperatura, porque con ésta se eleva la concentración posible de los iones cuprosos.

En el cátodo tienen lugar los fenómenos contrarios, en el mismo orden en que han sido expuestos anteriormente. Para una densidad muy pequeña, existe una corriente residual que no deposita cobre y cuyo paso se verifica mediante

la reducción de los iones cúpricos a cuprosos. Si éstos no desapareciesen de la solución, llegaría un momento que su concentración sería la que corresponde al equilibrio (4) y la corriente cesaría, si el potencial catódico se mantuviese inferior al necesario para la descarga de los iones cúpricos o cuprosos. La reacción (5), transformando el sulfato cuproso en oxídulo cuproso, hace disminuir la concentración de los iones cuprosos, tanto más rápidamente cuanto menor es la concentración del ácido sulfúrico libre. Por otro lado, el oxígeno contenido en el electrólito, que se consume oxidando una parte de la sal cuprosa, aunque lentamente, es repuesto mediante la disolución del aire en el electrólito y determina otra corriente residual cuya intensidad depende de la velocidad con que sea repuesto el oxígeno. Como la cantidad de sal cuprosa desaparecida por esta reacción es pequeña, y en cambio, operando en electrólito poco ácido, la hidrólisis es muy rápida, los iones cuprosos desaparecen formando óxido cuproso con suficiente rapidez para que en una solución de $SO_4\ Cu\ 2\ n$, a la temperatura ordinaria, según Foerster (42), se pueda establecer una corriente con la densidad de 16×10^{-4} amperios por cm^2, con formación exclusiva de $Cu_2\ O$.

En solución fuertemente ácida, la hidrólisis de la sal cuprosa no puede tener lugar y, por tanto, al elevarse la concentración de los iones cuprosos alrededor del cátodo, se eleva el potencial necesario para la reducción de la sal cúprica y llega un momento en que la tensión catódica es suficiente para la precipitación de los iones cúpricos según el proceso (2). Esta precipitación, que constituye el fundamento del coulombímetro de cobre que nosotros hemos empleado, no tiene lugar exclusivamente, pues va acompañada de la reducción de los iones cúpricos, lo cual constituye una causa de error, ya que en lugar de cobre metálico se deposita óxido cuproso, que aumenta el peso del depósito y dificulta su adherencia. Este error es completamente despre-

ciable cuando se emplea el electrólito recomendado por Oettel (43), que contiene el 5 por 100 de ácido sulfúrico libre y de alcohol. El objeto del ácido sulfúrico, que también se emplea en los baños de cobrear, es evitar la reacción (1) y aumentar la conductibilidad, con lo cual se reparten más uniformemente las líneas de fuerza. La adición de alcohol tiene por objeto, según Foerster (29), disminuir la disociación electrolítica y, por tanto, la concentración de los iones $Cu^{\cdot\cdot}$ y consumir rápidamente el oxígeno disuelto en el electrólito. Según Octtel, el alcohol destruye un cuerpo parecido a los peróxidos que se forma en el ánodo y que difundiéndose disuelve una pequeña porción del cobre depositado en el cátodo (44).

Cuando más elevada sea la densidad de corriente, más elevado será el potencial catódico y, por tanto, menor será la porción de la corriente empleada en la reducción de los iones $Cu^{\cdot\cdot}$; de aquí que el coulombímetro no dé buenos resultados cuando se emplea una densidad catódica demasiado pequeña. Tampoco es recomendable emplearlo con densidades muy elevadas, por la tendencia que en estas condiciones presenta el cobre a precipitar en forma pulverulenta y porque puede elevarse tanto el potencial catódico que lleguen a precipitar los iones $H^{\cdot}$ en proporción notable.

De todo cuanto acabamos de indicar podemos deducir que las circunstancias más favorables para la precipitación, con arreglo a la ley de Faraday, del cobre divalente son las siguientes: 1.ª Temperatura baja.—2.ª Electrólito ácido.—3.ª Densidad de corriente elevada.—Y 4.ª Exclusión del oxígeno del aire. El cobre así precipitado contiene hidrógeno, aunque en proporción extremadamente pequeña (45).

Parte experimental.—Electrólito: *Acido sulfúrico doble normal.*—En presencia del oxígeno, el ácido sulfúrico, aun siendo muy diluído, disuelve al cobre. Para determinar la influencia que esta disolución espontánea, independiente

de la corriente eléctrica, pueda ejercer en los resultados observados, hemos hecho los siguientes ensayos: 1.° Dos electrodos de cobre, limpios con papel de esmeril, de superficie 15 cm^2 cada uno, fueron introducidos durante 1^h y 10^m en ácido sulfúrico 2 *n*, enérgicamente agitado. Se disolvieron 0,0000 88 grs. de cobre por centímetro cuadrado y por hora.—2.° Dos electrodos de cobre de 24 cm^2 de superficie calentados al rojo, atacados con ácido nítrico concentrado, lavados y secados, perdieron de peso en una hora 0,0013 gramos, lo que equivale a una disolución de 0,000054 gramos por cm^2 y por hora. Como en nuestras experiencias con corriente alterna empleábamos electrodos de superficie pequeña y cada determinación duraba solamente unos quince minutos, el error que la disolución espontánea podía introducir en nuestras investigaciones es completamente despreciable.

No se nos oculta que la disolución puede ser mayor en los electrodos que están funcionando con corriente alterna, pero irá englobada en la acción específica de la corriente.

También hemos estudiado la disolución anódica y la precipitación catódica del cobre con corriente continua. Los resultados obtenidos pueden verse en el cuadro siguiente:

Cobre precipitado en el coulombímetro.	DISOLUCIÓN ANÓDICA		Densidad de corriente.
	Cobre disuelto.	*Cu* pulverulento.	
0,0532	0,0577	0,0021	1,8 amp. dcm^2
0,0532	0,0576	0,0008	6,80 » »

Cobre precipitado en el coulombómitro.	PRECIPITACIÓN CATÓDICA		Densidad de corriente.
	Cobre precipitado.	*Cu.* pulverulento.	
0,0532	0,0026	0,0033	3,6 amp. dcm^2
0,0532	0,0002	0,0008	18,0 » »

Estas experiencias fueron hechas sin cambiar el electrólito, de manera que en la última existía una concentración de sal cúprica apreciable. La cantidad de cobre pulverulento es difícil de determinar con exactitud, especialmente en el ánodo, por la facilidad con que es arrastrado por el alcohol con que se lavan los electrodos; en el cátodo la adherencia del cobre precipitado es mayor. Para cerciorarnos de que se trataba realmente de cobre metálico (lo que por su color es difícil de decidir), se recogía frotando el electrodo sobre papel de filtro y luego bruñiéndolo con un bruñidor de ágata, aparecía el color y brillo característico del metal.

Del cuadro anterior resulta que la disolución anódica se verifica con un rendimiento de 1.084 a 1.082, calculándolo en el supuesto de la disolución con formación de iones divalentes. El rendimiento se acerca más al teórico cuanto mayor es la densidad de corriente, todo lo cual está previsto en el estudio que de la disolución anódica del cobre hemos expuesto anteriormente. La precipitación catódica se verifica con un rendimiento insignificante, aun existiendo bastante cobre en el electrólito; el rendimiento disminuye cuando aumenta la densidad de corriente, lo cual no debe sorprendernos porque con ésta se eleva el potencial catódico y, por tanto, se facilita la separación del hidrógeno. Más notable es el hecho de que el cobre pulverulento en el cátodo sea siempre superior al aumento de peso del mismo; lo atribuímos a la disolución espontánea del cobre, que debe verificarse más fácilmente para el núcleo del electrodo que para el cobre pulverulento que la corriente va depositando. Las diferencias, como podremos ver mejor más adelante, son más pequeñas con ácido sulfúrico muy diluído y con densidades de corriente muy elevadas, que hacen disminuir la concentración del hidrógeno-ion en el cátodo, lo cual constituye una prueba en favor de nuestra hipótesis.

Corriente conmutada.—Al operar con frecuencias pequeñas, pudimos observar que en el momento de cerrar el cir-

cuito la corriente es mucho más intensa que al cabo de un momento. Fijándose en los electrodos, se ve que en los primeros instantes no se desprende hidrógeno en el cátodo, cuya aparición se retrasa hasta el momento en que la intensidad baja al valor que luego ha de permanecer constante. En el período anódico, emigran los iones $H^{\cdot}$ lejos del electrodo, de suerte que al final de aquél el electrodo se halla rodeado de una solución concentrada de sulfato cúprico y diluída en iones $H^{\cdot}$; por tanto, al principiar el período catódico, precipita el cobre con gran rendimiento, empleando en ello un potencial catódico mucho menor que cuando, agotados los iones $Cu^{\cdot\cdot}$, ha de precipitar el hidrógeno.

Al aumentar el potencial catódico, sin variar la f. e. m. en los terminales de la cuba electrolítica, tiene que disminuir la intensidad de la corriente. En el ánodo puede haber una polarización análoga, porque el electrólito que rodea al electrodo se enriquece en iones cúpricos; sin embargo, la importancia de este fenómeno sería por completo inapreciable. Se trata, por tanto, de una polarización de concentración, y, de consiguiente, en ella ha de influir poderosamente la agitación del electrólito, como en efecto nosotros hemos tenido ocasión de observar.

Esta polarización nos hizo desistir del empleo de varias cubas electrolíticas en serie, porque si bien con ello nos ahorrábamos mucho tiempo y trabajo, las irregularidades en la intensidad de la corriente quedaban multiplicadas por el número de cubas. Por la misma causa tuvimos que desistir del empleo de dos electrodos de diferente superficie, lo que nos habría permitido hacer en cada operación dos determinaciones con densidades de corriente distintas, porque siendo diferentes la capacidad de polarización de cada electrodo, la corriente habría sido en parte enderezada y, por tanto, asimétrica a favor del período catódico del electrodo de mayor superficie.

Los resultados obtenidos dependen mucho de la agitación. Por esto hemos prescindido de este factor, empleando electrólito en reposo o realmente agitado únicamente por el hidrógeno desprendido en los electrodos. No pudimos obtener resultados concordantes en electrólitos agitados en igualdad de circunstancias; en cambio, sin agitación, dos determinaciones hechas en condiciones invariables dieron los siguientes rendimientos: 0,493 y 0,488, cuya concordancia hemos juzgado suficiente.

La primera curva *rendimiento-frecuencia* fué determinada con la densidad de corriente de 0,75 amperios por dcm^2. Empleamos electrodos de 10 cm^2 de superficie y una cuba electrolítica que contenía unos 200 cc. de ácido sulfúrico doble normal. Las determínaciones duraban cuarenta minutos, para que la cantidad de cobre disuelto o el precipitado en el cátodo del coulombímetro fuese algo considerable; con todo, no se llegó al grado de precisión con que fueron hechas las demás determinaciones que expondremos a continuación. El siguiente cuadro contiene los valores determinados.

$SO_4 H_2$-2 *n*- Densidad de corriente, 0,75 amp. dcm^2.

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
2,9	0,542	0,0206	0,0032	0,0380
7,75	0,441	0,0175	0,0014	0,0392
27	0,150	0,0059	0,0021	0,0392
110	0,0575	0,0025	0,0023	0,0435
260	0.0544	0,0021	0,0020	0,0386
496	0,0613	0,0023	0,0010	0,0375

La intensidad de la corriente en cada determinación no pudo mantenerse constante, como puede verse en la columna de la derecha, que indica la cantidad de cobre depositada en el cátodo del coulombímetro. Las diferencias no son muy grandes y se deben a la dificultad con que se hace la lectura

en un amperímetro cuando la corriente se interrumpe con la frecuencia a que fueron hechas estas determinaciones. Por otra parte, el empleo de una tensión constante para todas las determinaciones no nos daría intensidades iguales para cada frecuencia, pues se ha observado que con menor f. e. m. se obtienen intensidades tanto mayores cuanto mayor es la frecuencia. La relación entre la suma de las cantidades de cobre pulverulento obtenidas y las del cobre disuelto es 0,236. Del cuadro anterior resulta claramente que el rendimiento disminuye al crecer la frecuencia, según una curva que hemos representado en la figura 4. La cantidad de cobre pulverulento presenta un máximo. Todas estas determinaciones y las siguientes, mientras no se indique lo contrario, fueron hechas a la temperatura de 10 a 12° C.

Con electrodos de 10 cm² de superficie y una intensidad de 0,224 amperios se hicieron las determinaciones para la curva correspondiente a la densidad de 2,24 amp. dcm². Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

$SO_4\ H_2$ - 2 *n*- Densidad de corriente, 2,24 amp. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
9	0,499	0,0442	0,0032	0,0885
15	0,428	0,0378	0,0041	0,0882
25	0,379	0,0347	0,0034	0.0915
40	0,335	0,0309	0,0026	0,0922
224	0,0962	0,0089	0,0077	0,0925
400	0,0480	0,0044	0,0116	0,0916
1870	0,0268	0,0024	0,0032	0,0893

Respecto a la variación del rendimiento y del cobre pulverulento con la frecuencia, podríamos hacer las mismas observaciones que en la serie anterior. La relación entre el tiempo que pasa corriente y el período de reposo fué de-

terminada como se explicó en otro lugar, dando el siguiente resultado:

Período de corriente. . . . 0,678
» » reposo 0,322

aproximadamente el período en que no pasa corriente dura la mitad del período de actividad. La cantidad de cobre pulverulento es de 0,219 del cobre disuelto.

La tercera curva *rendimiento-frecuencia* fué determinada con electrodos de 10 cm² de superficie y corresponde a la densidad de cinco amperios por dcm². Cada determinación duraba 15 ᵐ. Los resultados obtenidos figuran en el cuadro siguiente:

$SO_4\ H_2$-2 *n*- Densidad de corriente, 5 amp. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
3,07	0,613	0,0606	0,0075	0,0987
4,86	0,544	0,0539	0,0039	0,0990
13	0,445	0,0452	0,0023	0,1013
30	0,380	0,0382	0,0027	0,1005
115	0,227	0,0219	0,0037	0,0959
368	0,0688	0,0068	0,0097	0,0997
1344	0,0275	0,0026	0,0073	0,0945
6272	0,0237	0,0022	0,0021	0,0925

La relación entre el cobre pulverulento total y la cantidad de cobre disuelto es 0,169. Las demás observaciones que se hicieron en las series de determinaciones anteriores son válidas también para éstas.

La última curva obtenida con ácido sulfúrico doble normal lo fué con la densidad de 25 amp. por dcm². Los electrodos tenían 2 cm² de superficie cada uno; en cada operación se invertían 15 ᵐ.

$SO_4\ H_2$-2 *n*- Densidad de corriente, 25 amp. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombimetro.
2,9	0,676	0,0668	0,0025	0,0988
6	0,394	0,0412	0,0007	0,1044
8,8	0,365	0,0370	0,0013	0,1012
30	0,306	0,0305	0,0019	0,0994
87	0,246	0,0254	0,0010	0,1030
143	0,213	0,0206	0,0008	0,0967
200	0,147	0,0141	0,0026	0,0940
368	0,121	0,0112	0,0034	0,0921
560	0,0955	0,0097	0,0047	0,1015
1344	0,0542	0,0054	0,0044	0,0958
1920	0,028	0,0027	0,0052	0,0962

Para las frecuencias inferiores a 200 conmutaciones por minuto, los electrodos se recubren con una capa gruesa de cobre pulverulento voluminoso, que va cayendo al fondo del vaso. Esta capa ha de impedir la difusión del sulfato cúprico, disminuyendo el rendimiento, puesto que la cantidad de cobre precipitada catódicamente es mayor; confirmando esta hipótesis, hemos observado que en los primeros momentos de la electrólisis con corriente alterna, para obtener una determinada intensidad, necesitábamos una f. e. m. mayor que cuando ya se había formado la capa voluminosa de cobre pulverulento. La curva construída con los datos hallados presenta una marcha irregular; para frecuencias bajas los rendimientos encontrados son inferiores a los obtenidos con densidades menores. Para las frecuencias elevadas, se obtienen rendimientos notablemente mayores que con las densidades inferiores con que hasta ahora habíamos operado. La cantidad de cobre pulverulento, con respecto a la cantidad de cobre disuelto, viene representada por 0,107.

Los resultados obtenidos con ácido sulfúrico doble normal pueden resumirse de la siguiente manera. El rendimiento disminuye al crecer la frecuencia y crece con la densidad de corriente, siempre que la frecuencia no sea muy

elevada. La cantidad de cobre pulverulento varía con la frecuencia, presentando un mínimo y un máximo; éste corresponde a una frecuencia más elevada que aquél.

Determinaciones con ácido sulfúrico 0,5 normal.—Corriente continua.

Los resultados de estas determinaciones pueden verse en el cuadro siguiente:

Cu precipitado en el coulombímetro.	DISOLUCIÓN ANÓDICA		Densidad de corriente.
	Cu disuelto.	*Cu* pulverulento.	
0,0981	0,1043	0,0015	2,5 amp. dcm.²
0,0981	0,1002	0,0004	12,5 » »
0,0981	0,0033	0,0042	2,5 » »
0,0981	0,0019	0,0019	12,5 » »

Supuesta la formación de iones divalentes, la disolución anódica del cobre se verifica con los rendimientos 1.063 y 1.026 respectivamente para las densidades 2,5 y 12,5. Las observaciones que podríamos hacer a este cuadro confirman las que se hicieron para el ácido sulfúrico doble normal, y especialmente se puede observar con facilidad la influencia de la densidad de corriente en el rendimiento de la disolución anódica del cobre. Los cátodos presentan un color rojo oscuro aterciopelado, seguramente debido a la presencia de pequeñas cantidades de cobre negro.

Corriente conmutada.—Fueron hechas dos series de determinaciones con las densidades 2,66 y 5 amp. p. dcm². En la primera de éstas se emplearon electrodos de 10 cm.² de superficie, empleando treinta minutos en cada determinación.

Fueron obtenidos los resultados siguientes:

SO_4H_2-05 *n*- Densidad de corriente, 2,66 amp. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
2,97	0,618	0,0629	0,0035	0,1018
28	0,336	0,0337	0,0024	0,1003
81	0,178	0,0185	0,0069	0,1040
138	0,0948	0,0100	0,0102	0,1055
400	0,0564	0,0058	0,0094	0,1028

La relación entre el cobre pulverulento y el disuelto viene representada por 0,248. Todos los puntos de esta curva están por debajo de la obtenida con la misma densidad de corriente en ácido sulfúrico doble normal.

Con electrodos de 10 cm.² de superficie cada uno, y en determinaciones que duraban quince minutos, se obtuvo la curva *rendimiento-frecuencia* para la densidad de 5 amperios p. dcm². Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

SO_4H_2-0,5 *n*- Densidad de corriente, 5 amp. p. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
2,97	0,674	0,0666	0,0044	0,0988
27,5	0,379	0,0379	0,0044	0,0999
83	0,257	0,0255	0,0065	0,0990
182	0,125	0,0124	0,0118	0,0994
352	0,0524	0,0051	0,0108	0,0972
752	0,0506	0,0052	0,0118	0,1028

La cantidad de cobre pulverulento es 0,335 del cobre disuelto.

Estas dos series de determinaciones confirman lo que se dijo al final de las series obtenidas con ácido sulfúrico doble normal.

Determinaciones con ácido sulfúrico 0,1 normal.— Corriente continua.—Los resultados obtenidos con corriente continua fueron exactamente iguales a los obtenidos con ácido sulfúrico doble y medio normal, y pueden verse en el cuadro siguiente:

Cu precipitado en el coulombímetro.	DISOLUCIÓN ANÓDICA		Densidad de corriente.
	Cu disuelto.	*Cu* pulverulento.	
0,0978 0,0978	0,1012 0,0990	0,0 0,0	2,5 12,5

Cu precipitado en el coulombímetro.	PRECIPITACIÓN CATÓDICA		Densidad de corriente.
	Cu precipitado.	*Cu* pulverulento.	
0,0978 0,0978	0,0045 0,0018	0,0049 0,0019	2,5 12,5

Corriente conmutada.—La primera curva *rendimiento-frecuencia* se obtuvo con electrodos de 10 cm.^{2} empleando en cada electrólisis treinta minutos; los resultados obtenidos fueron los siguientes:

SO_4H_2-0,1 *n*- Densidad de corriente, 2,5 amp. p. dcm^2.

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
2,97	0,573	0,0591	0,0026	0,1031
28	0,303	0,0306	0,0051	0,1008
82	0,165	0,0172	0,0047	0,1037
140	0,106	0,0110	0,0070	0,1032
430	0,048	0,0050	0,0075	0,1037

La relación entre la cantidad total de cobre pulverulento y la de cobre disuelto es 0,457.

La segunda curva obtenida con $SO_4H_2 \frac{1}{10}$ normal se refiere a la densidad de corriente 27,5 amp. por dcm². En el cuadro siguiente están expuestos los resultados obtenidos. SO_4H_2-0,1 *n*- Densidad de corriente, 27,5 amp. p. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
2,97	0,838	0,0816	0,0008	0,0973
28	0,356	0,0360	0	0,1011
138	0,220	0,0249	0	0,1113
384	0,117	0,0131	0,0003	0,1121
750	0,0685	0,0072	0,0019	0,1050
1184	0,0519	0,0056	0,0023	0,1078

La relación entre el cobre pulverulento y el disuelto es 0,0314.

Determinaciones con ácido sulfúrico 0,01 *normal.—Corriente continua.*—Los resultados obtenidos pueden verse en el cuadro siguiente:

Cu precipitado en el coulombímetro.	Disolución anódica. — *Cu* disuelto.	Densidad de corriente.
0,0828	0,0876	0,105 amp. p. dcm².
0,0828	0,0853	5,25 » »

Cu precipitado en el coulombímetro.	Precipitación catódica. — *Cu* disuelto.	Densidad de corriente.
0,0828	0,0006	0,105
0,0828	0,0002	5,25

El electrólito presenta una gran resistencia, lo que nos obligó a operar con densidades menores. Para que la can-

tidad de cobre transformado en sulfato no hiciese variar sensiblemente la composición del electrólito empleamos una concentración de corriente mucho menor. La disolución anódica se verificó de la misma manera que en las experiencias anteriores. En el cátodo se forma un precipitado voluminoso, intensamente negro y no adherible al electrodo, formado por cobre metálico, pues frotado con un bruñidor adquiere el brillo y color de este metal; además, tratado por ácido nítrico, produce un desprendimiento gaseoso de peróxido de nitrógeno. Sulfuro de cobre no puede serlo, porque para ello sería preciso la reducción del ácido sulfúrico a sulfhídrico, lo cual sólo es posible en soluciones muy concentradas de aquel ácido; en cambio, las propiedades observadas en el cuerpo de que nos ocupamos corresponden con las asignadas por F. Foerster y C. Seidel (46) y C. Ullmann (47) para el llamado *cobre negro*, constituído por un agregado de cristales sumamente pequeños. Las condiciones en que nosotros operábamos al aparecer este cuerpo son muy parecidas a las que señalan aquellos autores para la producción del cobre negro. J. C. Poggendorff (48), F. Mylius y C. Fromm (49), V. Kohlsdrütter y Jh. Toropoff (50) han descrito una variedad análoga de la plata llamada *negra*.

Corriente conmutada.—Para evitar que la porción de ácido sulfúrico saturado por el cobre fuese demasiado grande, con respecto a la cantidad del mismo contenido en el electrólito, se empleó la concentración de corriente de 0,50 amperio-litro y se electrolizó durante 15^m. La primera curva *rendimiento-densidad* de corriente, relativa al ácido sulfúrico 0,01 normal, puede construirse con arreglo al cuadro siguiente:

SO_4H_2-0,01 *n*- Densidad de corriente, 2,5 amp. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
28	0,268	0,0135	0,0017	0,0504
45	0,206	0,0103	0,0023	0,0500
81	0,147	0,0078	0,0049	0,0531
138	0,115	0,0058	0,0055	0,0504
230	0,0458	0,0024	0,0040	0,0524

La relación entre la cantidad de cobre pulverulento y el cobre precipitado es 0,462. Interesante en esta serie de determinaciones es la aparición, en la superficie del electrólito, de una película sumamente tenue, formada por un polvillo brillante del color del cobre, que flotaba sin mojarse. Las cantidades obtenidas fueron tan insignificantes que escapan a todo análisis, pero su color y brillo recuerdan exactamente al cobre metálico. Su formación, que sólo tuvo lugar con la frecuencia 45 y 81, quizá pueda relacionarse con el cinc y la plata pulverulenta observados por F. Kohlrausch (51), F. Mylius y A. Fromm (52) y H. Freundlix y W. Novikow (53); nosotros creemos que se trata de partículas de cobre negro, desprendidas del cátodo y transformadas en cobre ordinario, aun cuando es difícil explicar por qué no se formaron con corriente continua o con la alterna de distinta frecuencia.

En condiciones análogas a las que se emplearon para la serie anterior, fué determinada la curva *rendimiento-frecuencia* para la densidad de 5 amp. p. dcm². Cada determinación duró ocho minutos.

$SO_4\ H_2$-0,01 *n*- Densidad de corriente, 5 amp. p. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
28	0,352	0,0208	0,0009	0,0590
45	0,293	0,0157	0,0013	0,0536
81	0,212	0,0120	0,0016	0,0566
138	0,158	0,0085	0,0025	0,0538
230	0,107	0,0060	0,0035	0,0560
560	0,0688	0,0036	9.0043	0,0523

Relación entre el cobre pulverulento y el cobre disuelto: 0,2114. El cobre pulverulento, tenue y brillante, apareció para las mismas frecuencias que en las series anteriores.

Influencia del período de reposo.—A cada conmutación de la corriente ha de preceder un período, más o menos largo, en que no pasa corriente. Con la corriente sinusoidal este período de reposo es muy corto, pero nunca puede anularse, porque todo fenómeno electroquímico irreversible requiere una fuerza electromotriz por debajo de la cual no puede tener lugar. Con la corriente conmutada, la duración puede modificarse entre límites indefinidos, construyendo el conmutador convenientemente. La influencia de la relación entre la duración del período de reposo y el de actividad no ha sido determinada por ninguno de los investigadores que nos han precedido, á pesar de que sin grande esfuerzo se comprende que esta influencia ha de ser notable, cualquiera que sea el fenómeno o la serie de fenómenos determinantes del proceso electroquímico. De aquí la razón de las siguientes investigaciones, que fueron hechas con ácido sulfúrico 0,5 N y 5 amp. p. dcm², y que pueden ser comparadas con otra expuesta anteriormente, hecha con el período de reposo igual a la mitad del período de actividad.

Período de reposo igual al período de actividad:

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
27	0,428	0,0321	0,0026	0,0749
81	0,329	0,0246	0,0052	0,0748
138	0,229	0,0170	0,0046	0,0742
230	0,148	0,0111	0,0054	0,0749
576	0,0686	0,0054	0,0052	0,0787

Cobre pulverulento: 0,254 del cobre disuelto.

Período de reposo igual a 0,136 del período de actividad:

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
24	0,369	0,0325	0,0030	0,0880
69	0,280	0,0259	0,0034	0,0906
140	0,195	0,0176	0,0045	0,0898
465	0,0838	0,0077	0,0091	0,0918
731	0,0460	0,0046	0,0122	0,1000
1577	0,0344	0,0032	0,0109	0,0930

Cobre pulverulento: 0,471.

La comparación de estas dos series prueba que el rendimiento aumenta sensiblemente cuando crece el período de reposo. La marcha general de las curvas *rendimiento-frecuencia*, no sufre ninguna modificación.

(Continuará.)

Estudio de los isobutilxantogenatos metálicos,

POR RICARDO MONTEQUI DÍAZ DE PLAZA

(Conclusión.)

Parte experimental.

XVIII

$(C_5H_9OS_2)Cu$. (212,64). Forma amarilla. Para obtener cuatro gramos de la tan conocida forma amarilla del xantogenato cuproso, seguí el método de Ragg (15) para preparar el compuesto correspondiente del alcohol etílico. Se disuelven en agua cinco gramos de $SO_4\ Cu$, *5 aq.*, y se tratan por 3,56 gramos de $C_5\ H_9\ OS_2\ K$, agitando bien. El precipitado se recoge en un embudo Büchner, y se lava primeramente con agua, para eliminar las sales, luego con alcohol, para eliminar el agua, y, finalmente, con un disolvente (gasolina, tetracloruro de carbono) que elimine el $(C_5H_9OS_2)_2$. El precipitado puede desecarse en la estufa, con tal de que la temperatura no pase de 50°-60°.

Análisis. Para determinar el cobre disolví el cuerpo en agua regia, transformé las sales de cobre en sulfato y electrolicé en disolución nítrico-sulfúrica.

0,7809 gramos del compuesto dan 0,2305 gramos de *Cu*

Cu por 100 calculado por $(C_5H_9OS_2)Cu$. . . .	29,89
Cu por 100 encontrado.	29,52

Propiedades. El isobutilxantogenato cuproso es un cuerpo de color amarillo de canario. Es apenas soluble en todos

los disolventes orgánicos en frío. En caliente se disuelve algo más, principalmente en cloroformo, sulfuro de carbono y benceno. Al enfriarse no cristaliza, sino que se separa del disolvente en unas masas sedosas, amarillas, que no iluminan el campo del microscopio polarizante. El cuerpo que más le disuelve es el cloroformo. Esta disolución es de color amarillo, en frío; pero si se calienta hay un manifiesto aumento de color, que pasa a ser pardo rojizo. Por enfriamiento reaparece el color primitivo.

La piridina le transforma primero en la forma roja, y le disuelve luego con color rojo. De esta disolución se separan al poco tiempo unas agujas de color amarillo.

Por la acción del calor el xantogenato cuproso se descompone sin fundir a temperatura relativamente baja, dejando residuo de sulfuro de cobre.

El ácido clorhídrico diluído no le disuelve. El concentrado y caliente le ataca con dificultad.

Es muy interesante la acción que ejerce sobre el compuesto que estudiamos el ácido sulfúrico concentrado. Apenas se pone en contacto con él, toma el xantogenato color rojo, más o menos pardusco, y se disuelve, en parte, sin alterarse, con color rojizo.

Si esta disolución roja se diluye con agua, se precipita de nuevo el xantogenato amarillo. La disolución se altera al cabo de algún tiempo, desprendiéndose olor a gas sulfuroso y precipitándose unos cristalitos muy bien formados, que no he estudiado todavía, y que muy bien pudieran ser de sulfato cúprico anhidro. El amoniaco le disuelve muy poco. En caliente le transforma en sulfuro. También se transforma en sulfuro agitándole con sulfuro amónico.

El cianuro potásico le disuelve con facilidad. Si esta disolución se somete a la electrolisis, se detiene un buen depósito de cobre en el cátodo, y en el ánodo se separa el disulfuro $(C_5H_9OS_2)_2$.

Forma roja. Intentando preparar xantogenato cuproso a

partir de una sal cuprosa, en vez de hacerlo a partir de una sal cúprica, me encontré con la sorpresa de que el precipitado, producido en ciertas condiciones, era rojo en lugar de ser amarillo.

Si una disolución de sal cuprosa que ha sido obtenida por la acción del hiposulfito sódico sobre la sal cúprica se trata por isobutilxantogenato potásico, se obtiene un precipitado rojo, cuyo color persiste. Al tratar de obtenerlo en una disolución en la que la sal cuprosa, relativamente concentrada, se había preparado reduciendo con clorhidrato de hidroxilamina, se formó un precipitado rojo que pasó casi instantáneamente a amarillo. Supuse que este tránsito era debido a la gran acidez del líquido. Esta hipótesis quedó comprobada, porque diluyendo la disolución de sal cuprosa persistió el precipitado rojo, y tratando este precipitado por cantidad suficiente de clorhídrico concentrado, pasó a amarillo. Reduciendo con sulfato de hidracina también logré obtener precipitado rojo persistente (*).

Esto me hizo pensar que me hallaba ante una forma nueva de xantogenato cuproso, y me dispuse a hacer su estudio. He aquí el modo de prepararla:

Para obtener cuatro gramos se disuelven en agua cinco gramos de $SO_4\ Cu,\ 5\ aq.$, se transforma la sal cúprica en cuprosa mediante la acción de un exceso de hiposulfito sódico, y se añade a esta disolución otra de 3,7 gramos de isobutilxantogenato potásico puro. Se obtiene un precipitado rojo, que se separa del líquido por filtración a la trompa, y se lava muy bien con agua destilada hasta que pierde todas las sales alcalinas. Después se extiende sobre plato de porcelana porosa, y se deja en el desecador de sulfúrico hasta que pierda por completo la humedad. El producto se guarda en un frasco bien tapado.

(*) El etilxantogenato potásico produce fenómenos análogos, pero el xantogenato rojo pasa con más facilidad al amarillo.

Análisis. Me aseguré de que el producto analizado había perdido completamente el agua pesándole, teniéndole unos días en el desecador y volviéndole a pesar.

El análisis se hizo como dijimos para la forma amarilla.

0,5206 gramos del compuesto dan 0,1542 gramos de *Cu*

Cu por 100 calculado por $C_5H_9OS_2Cu$. . . .	29,89
Cu por 100 encontrado.	29,62

Propiedades. Cuerpo rojo, amorfo, insoluble en agua. El alcohol le disuelve muy poco, con color amarillento, y al cabo de unos minutos de contacto le transforma en la forma amarilla. El contacto con la ligroina también provoca lentamente este cambio. La cetona, el benceno, el sulfuro de carbono y el cloroformo verifican el paso de la forma roja a la amarilla instantáneamente. En el disolvente queda disuelto algo de producto, con color amarillo, y esta disolución tiene las propiedades indicadas para la obtenida a partir del xantogenato cuproso amarillo, es decir, que en caliente aumenta el color, y reaparece el primitivo al enfriarse. Si se prepara una disolución saturada en caliente, por enfriamiento se obtienen las masas sedosas amarillas. La piridina le da primero un color rojo más intenso, y su acción ulterior es análoga a la que ejerce sobre el xantogenato amarillo.

Por la acción del calor primero se transforma en amarillo, y luego se descompone sin fundir.

Los ácidos diluídos no le alteran. El *Cl H* concentrado y caliente le transforma en amarillo, y después le ataca con dificultad.

El ácido sulfúrico concentrado le disuelve con el mismo color que a la forma amarilla, y esta disolución tiene las mismas propiedades.

El comportamiento frente a los demás reactivos es el mismo que el de la forma amarilla. Sin embargo, aun hay la diferencia que si se obtienen ambas formas haciendo ac-

tuar el xantogenato potásico sobre compuestos cupri-amónicos y capro-amónicos, la amarilla persiste, mientras la roja pasa pronto a sulfuro.

Teoría. Desgraciadamente no podemos, para discernir acerca de las diferencias existentes en la constitución de las dos formas del xantogenato cuproso, hacer la determinación de los pesos moleculares, pues no son suficientemente solubles en ningún disolvente. Sin embargo, vamos a emitir una hipótesis que explica perfectamente todos los fenómenos observados.

Recordemos, en primer lugar, que la reacción que produce el xantogenato cuproso, cuando se obtiene a partir de una sal cúprica, es

$$2\,Cu'' + 4\,C_5H_9OS_2' = (C_5H_9OS_2)_2 + (C_5H_9OS_2)_2Cu_2$$

Es decir, que se supone que en primer lugar se forma xantogenato cúprico, y entre dos moléculas de éste hay eliminación del disulfuro y formación del xantogenato cuproso.

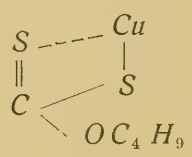
$$\begin{array}{l} C_5H_9OS_2 \\ \hline C_5H_9OS_2 \end{array} \Big\} Cu \quad \vdots \quad \begin{array}{l} C_5H_9OS_2 \\ \hline C_5H_9OS_2 \end{array} \Big\} Cu$$

Esta interpretación es tanto más recta cuanto que se ha determinado la magnitud molecular del disulfuro y ha conducido a la fórmula que le hemos asignado. Por tanto, con muy buen acuerdo, se da al xantogenato cuproso amarillo la fórmula $(C_5H_9OS_2)_2Cu_2$.

La proximidad en que se encuentran los dos grupos $C_5H_9OS_2Cu$.... en el momento en que cada uno de ellos pierde una ligadura por la eliminación del disulfuro, hace que se suelden entre sí. Se formarán moléculas $(C_5H_9OS_2)_2Cu_2$, que teniendo gran atracción unas sobre

otras, tienden a dar estado sólido al cuerpo, y se origina el precipitado amarillo.

Cuando se parte de sal cuprosa, el fenómeno es distinto, pues no estando tan próximas cada dos moléculas en el punto en que se forma una de ellas sin disociar $C_5 H_9 OS_2 Cu$...., en algunas moléculas el cobre satura su valencia residual con la del azufre, doblemente ligado del ácido xantogénico, y se obtiene la molécula del xantogenato cuproso rojo, que será



esto es, un complejo interior (*). Se produce un cuerpo sólido porque estas moléculas se atraen más a otras con gran fuerza.

Si el producto que se obtiene es más o menos rojo, según las condiciones, se debe a que también se forman en gran cantidad moléculas del xantogenato amarillo $(C_5 H_9 OS_2)_2 Cu_2$.

Atribuyendo al xantogenato cuproso amarillo la fórmula $(C_5 H_9 OS_2)_2 Cu_2$, y al rojo $C_5 H_9 OS_2 Cu$, se explican muy bien las propiedades de ambos cuerpos.

Al poner en contacto la forma roja con un disolvente orgánico, éste tiende a disolverla, separando las moléculas unas de otras y rompiendo el enlace de las valencias residuales, y se moverían por el líquido grupos $C_5 H_9 OS_2 Cu$....

Cada dos de ellos se unen y forman el grupo $\begin{matrix} C_5 H_9 OS_2 Cu \\ | \\ C_5 H_9 OS_2 Cu \end{matrix}$

(*) Sobre el átomo de azufre donde debe residir la valencia residual del ácido xantogénico, y sobre la facilidad con que dicho ácido forma complejos interiores, véanse los trabajos ya citados de Dubsky (9) y Ramberg (11).

en el que se sobrepone la fuerza de atracción de unas moléculas y otras a la de separación del disolvente. De aquí el tránsito a la forma amarilla. Obsérvese que el cambio es más rápido precisamente con los disolventes mejores de todos los xantogenatos.

Cuando el xantogenato cuproso rojo, recién formado por precipitación en el seno del agua, se trata por un ácido, tiende a disolver el cuerpo y hace que aumente el número de grupos $C_5 H_9 OS_2 Cu$ que hay en la disolución, y, por tanto, la probabilidad de que éstos se unan, dando el compuesto amarillo, cuya solubilidad es menor. Es de advertir que el agua misma puede, a la larga, efectuar el cambio, pues un producto rojo que preparé y no desequé bien. al cabo de dos o tres meses estaba completamente amarillo,

Cuando calentamos el producto rojo, el calor provoca la ruptura del enlace por las valencias residuales del cobre y el azufre, y las moléculas $C_5 H_9 OS_2 Cu$.... adquieren la movilidad suficiente para aproximarse y unirse, produciendo el grupo $\begin{matrix} C_5 H_9 OS_2 Cu \\ | \\ C_5 H_9 OS_2 Cu \end{matrix}$ en que la unión de los dos átomos de cobre es más fuerte que la que antes había entre azufre y cobre.

Si pudiéramos seguir calentando este cuerpo sin que se descompusiese, es probable que obtuviéramos la transformación inversa, pues cuando a la acción disociante del calor se une la de un disolvente, logramos dicha transformación. Por eso están más coloreadas en caliente que en frío las disoluciones en disolventes orgánicos de xantogenato cuproso, pues depende de que vaya en uno u otro sentido la ecuación

$$(C_5 H_9 OS_2)_2 Cu_2 \rightleftarrows 2\ C_5 H_9 OS_2 Cu$$

Por último, cuando se trata por ácido sulfúrico concentrado o por piridina el xantogenato cuproso amarillo, dichos

disolventes tienen fuerza disociante no sólo para separar unos de otros los grupos $(C_5H_9OS_2)_2\,Cu_2$, que están constituyendo el cuerpo sólido, sino aun para excindir en dos esta molécula. De aquí que la disolución tenga color rojizo, por abundar en ella los grupos $C_5\,H_9\,OS_2\,Cu$....

Claro está que estas consideraciones teóricas, como todas las que hacemos en este trabajo, están hechas con la modestia natural en quien comprende su insignificancia científica, sin la pretensión de haber acertado en absoluto en la explicación de los hechos. No representan más que juicios personales, en que el autor aspira a darse cuenta de las cosas, y nada significan mientras no estén sancionados por personas de más autoridad en estos asuntos.

XIX

$C_5\,H_9\,OS_2\,Ag$.—(256,9). Para obtener 2,5 gramos de este compuesto, se trata una disolución acuosa de 1,5 gramos de nitrato de plata por otra de tres gramos de xantogenato potásico, agitando bien. Se filtra el precipitado amarillo producido y se lava con agua hasta eliminar todo el nitrato potásico. Todas estas operaciones han de hacerse en la oscuridad, porque el compuesto se altera por la luz, sobre todo si está húmedo. Se deseca en plato poroso, se pulveriza y se deja en el desecador hasta que pierda la humedad.

Análisis. Determiné la plata atacando el compuesto con nítrico concentrado y precipitando y pesando la plata al estado de *Cl Ag*.

0,4500 gramos del compuesto dan 0,2499 gramos de *Cl Ag*

Ag por 100 calculado por $C_5\,H_9\,OS_2\,Ag$....	41,94
Ag por 100 encontrado	42,06

Propiedades. Cuerpo amorfo, de color amarillo claro, e insoluble en agua y en los disolventes orgánicos.

Por el calor se descompone, desprendiendo el olor característico, destilando un aceite amarillo y dejando residuo de *S Ag*. Es alterable por la acción de la luz cuando está recién obtenido y húmedo.

No le altera el agua hirviente. El ácido clorhídrico concentrado y caliente le transforma en cloruro, disolviéndole en parte. El clorhídrico diluído le altera con mucha dificultad. El sulfúrico concentrado le disuelve algo en frío, sin alterarle. Calentando, le transforma en sulfuro de plata. El ácido nítrico concentrado le ataca con facilidad, transformándole primero en sulfuro y disolviéndole después. No le disuelve el ácido nítrico diluído y caliente.

El amoníaco y cianuro potásico le disuelven con facilidad. No da xantogenato cuproso cuando se le calienta con disolución de sulfato cúprico.

XX

($C_5 H_9 OS$) Tl.—(353,2) Se obtiene este cuerpo precipitando nitrato de talio por una disolución de ixobutilxantogenato potásico. Se forma un precipitado ligeramente amarillento, muy pesado, y parecido, por su aspecto, al bromuro de plata. El precipitado se coagula con mucha facilidad, cosa que no ocurre con el compuesto plúmbico. Se filtra, lava y seca como hemos dicho para el compuesto argéntico.

Análisis. Determiné el talio disolviendo el cuerpo en ácido nítrico concentrado, diluyendo, añadiendo amoníaco en ligero exceso y precipitando *I Tl*, que recogí y pesé en filtro tarado y desecado a 115°.

0,6213 gramos del compuesto dan 0,5775 gramos de *I Tl*

Tl por 100 calculado por $C_5 H_9 OS_2 Tl$.	57,78
Tl por 100 encontrado	57,34

Propiedades. Cuerpo de color blanco amarillento, amorfo, insoluble en agua y apenas soluble en los disolventes orgánicos. En los que se disuelve (alcohol, benceno, sulfuro de carbono, etc.), aumenta en caliente la cantidad de producto disuelto, y por enfriamiento se depositan unas masas amorfas, sedosas, análogamente á lo que ocurre con el xantogenato cuproso.

Por la acción del calor se descompone sin fundir, y es inalterable por la acción de la luz.

El ácido sulfúrico concentrado le disuelve sin alterarle, con color amarillento, pero la disolución se altera al cabo de muy pocos minutos. El ácido clorhídrico concentrado le transforma con gran rapidez en *Cl Tl* blanco. También efectúa esta transformación el clorhídrico diluído, aunque, naturalmente, con más lentitud. El nítrico concentrado le ataca con facilidad; también le disuelve el diluído y caliente.

Es insoluble en amoníaco y cianuro potásico. Calentado con sulfato cúprico produce xantogenato cuproso.

XXI

Las sales de oro producen con los xantogenatos, primero coloración parda, que instantáneamente pasa a amarilla, y lentamente se origina un precipitado amarillo insoluble en benceno.

Las sales platínicas dan primeramente un enturbiamiento amarillo, y al cabo de poco tiempo se origina un precipitado amarillo anaranjado, que se disuelve en benceno con dicho color y cristaliza por evaporación.

Las disoluciones de sexquicloruro de rhodio se decoloran instantáneamente por la acción de un xantogenato, y no se produce precipitado en frío al cabo de cinco o seis minutos; pero calentando se forma precipitado más oscuro que con

la sal platínica, y también soluble en benceno con color más ntenso. Por evaporación se obtiene una masa mal cristalizada.

El tetracloruro de iridio se decolora por la acción de los xantogenatos, y produce, en caliente, precipitado amarillo claro, soluble en benceno; evaporando esta disolución cristaliza bien el producto.

$(C_5 H_9 OS_2)_2 Pd.$—(404,8). Disponía para preparar este compuesto de una disolución de cloropaladiato sódico, que traté por isobutilxantogenato potásico hasta que no se produjo precipitado. Éste se origina instantáneamente, y es de color amarillo claro. Se recoge por filtración a la trompa y se deseca sobre plato de porcelana porosa. Se puede cristalizar en varios disolventes. Lo mejor es disolverle en benceno hirviente, filtrar y recoger los cristales que se forman por enfriamiento.

Análisis. Para determinar el paladio disolví el compuesto en ácido clorhídrico, adicionando más gotas de nítrico para quemar la sustancia orgánica, y evaporé el producto del ataque, hasta sequedad, a baño maría. Calciné el residuo, primero al aire y después en corriente de hidrógeno, para reducir completamente a paladio metalico, que pesé. Al lanzar el chorro de hidrógeno sobre el producto calcinado al aire, se origina casi siempre una explosión de la mezcla detonante, por la acción catalítica del paladio.

0,2592 gramos del compuesto dan 0,0682 gramos de *Pd*

Pd por 100 calculado por $(C_5 H_9 OS_2)_2 Pd$ . .	26,35
Pd por 100 encontrado.	26,31

Propiedades. Bonitas laminillas monoclínicas de color amarillo claro y muy refringentes. La forma más frecuente se representa en el esquema de la figura 9.

Es insoluble en agua y casi insoluble en alcohol caliente. Bastante soluble en cloroformo, con color amarillo rojizo. Es poco soluble en frío, con color amarillo, en cetona y

ligroina; en caliente se disuelve algo más y cristaliza por enfriamiento. Poco soluble en éter. Muy soluble en benceno

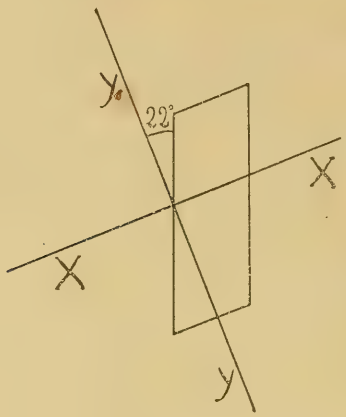


Figura 9

hirviente y poco en frío. Su mejor disolvente es el sulfuro de carbono.

Por la acción del calor funde, con color amarillo pardo, a 164°; más tarde se descompone como los demás xantogenatos.

Es insoluble en los ácidos diluídos y en el ácido clorhídrico concentrado. Le disuelve el ácido nítrico concentrado. No le disuelve ni ataca el ácido sulfúrico concentrado y frío, ni aun el caliente.

No le altera el amoníaco ni el sulfuro amónico.

Calentado con cianuro potásico, se disuelve, y en aquella disolución no puede reconocerse el ion Pd'' por sus mejores reactivos.

No le altera el sulfato cúprico ni le disuelve el xantogenato potásico.

Parte teórica.

Cuando un cuerpo sólido se disuelve en un líquido, se produce una desagregación en las moléculas de aquél; por tanto, es necesario que por el contacto del disolvente con el cuerpo que se disuelve, se desarrolle una fuerza que se oponga a la de atracción que mantenía unidas las moléculas del cuerpo y le hacían permanecer en estado sólido. Podemos suponer que desde el momento del contacto se separan del cuerpo sólido una serie de moléculas que serán solicitadas por dos fuerzas; una, la tensión de disolución del cuerpo, y otra, que obra en sentido contrario a la anterior: la fuerza de atracción de las moléculas entre sí. Se destacarán moléculas del cuerpo sólido hasta que ambas fuerzas se equilibren. Ahora bien: si nosofros, por un artificio cualquiera, pudiéramos sustraer un cierto número de moléculas a la acción atractiva que sobre ellas ejerce el cuerpo sólido, es evidente que la cantidad de cuerpo que se disolvería sería mayor. Esto es lo que ocurre cuando el cuerpo que se disuelve es susceptible de disociarse electrolíticamente. Por tanto, aunque un cuerpo líquido tenga para un sólido poco poder para separar sus moléculas, éste se disolverá en gran

cantidad siempre que el poder disociante del líquido, respecto del sólido, sea grande, pues es necesario que se disuelva un peso del sólido suficiente para llegar al doble equilibrio de la parte sólida con la no disociada y de ésta con la disociada. El agua, respecto de las combinaciones metálicas, es cuerpo, en general, de poco poder de separación y mucho poder disociante. Como esta tendencia a disociarse del cuerpo sólido depende de la electroafinidad del anion y del cation, se comprende que haya llegado a formularse la ley de que, en general, la solubilidad de un electrolito en agua es proporcional al producto de las electroafinidades de sus iones (22).

Recíprocamente, si mezclamos disoluciones acuosas de dos cuerpos disociados electrolíticamente en los iones $\overset{-}{A}$ y $\overset{+}{C}$ uno, y $\overset{-}{A'}$ y $\overset{+}{C'}$ el otro, se formarán evidentemente algunas moléculas de los cuerpos $A\ C'$ y $A'\ C$, y si el número de éstos es tal que la concentración sobrepasa al que admite la tensión de disolución del cuerpo, se producirá un precipitado. Esto no ocurrirá, en general, si todos esos iones tienen gran electroafinidad.

Huelga decir que esta ley presenta excepciones de todos conocidas, bien porque sales, cuyos iones tienen poca electroafinidad, se disuelven mucho, como el cianuro mercúrico, bien porque otras de iones con gran electroafinidad se disuelven poco, como el sulfato bárico. Pero estas son las excepciones, y, por tanto, el menor número, y hay muchas más del segundo grupo que del primero. Y es que como la atracción de unas moléculas y otras depende de éstas y no del anión o del catión, ocurre, a veces, que en la parte no disociada de ellas hay una saturación especial de sus valencias principales y residuales, que se traduce en una gran fuerza de atracción entre las moléculas.

Sin embargo, hay ciertos aniones que tienden, en general, a dar compuestos cuya solubilidad es mucho menor de

la que podía esperarse, dada la electroafinidad de aquél, pues suele bastar con la fuerte electroafinidad de unos de los iones para que el compuesto sea bien soluble. Por eso se disuelven en agua casi todos los sulfatos y cloruros y casi todas las sales potásicas y sódicas. Dicha excepción ocurre con los aniones que tienen en su molécula átomos con valencias residuales bien manifiestas. Parece como si la existencia de esas valencias residuales se tradujera en una mayor atracción entre las moléculas del cuerpo, bien porque están libres, bien porque se hayan saturado con las valencias residuales del metal. Los cuerpos insolubles en agua pueden, pues, serlo por la débil electroafinidad de los iones que los constituyen, por la gran atracción de sus moléculas, provocada por la especial saturación de las valencias, o por ambas cosas a la vez. Si es sencillamente la primera la causa, los cuerpos serán fácilmente solubles en los ácidos minerales enérgicos diluídos, pues es cosa evidente que las sales de hidrógeno, esto es, los ácidos, tienen en general gran tensión de disolución (por eso es frecuente que ácidos solubles en agua precipiten con iones de más electroafinidad que el hidrógeno); de modo que de la reacción

$$\overset{-}{A}\overset{+}{H} + A'\overset{+}{C} = \overset{-}{A}\overset{+}{C} + \overset{-}{A'}\overset{+}{H}$$

resultan dos cuerpos que se disuelven: el primero por su gran tensión de disociación, y el segundo por su gran tensión de disolución. Así ocurre, por ejemplo, con el fosfato de plata y el ácido nítrico. En cambio, cuando un precipitado se ha formado a pesar de la fuerte electroafinidad de sus iones, esto indica una superior fuerza de atracción entre las moléculas, y esa fuerza la vencerán con dificultad los ácidos minerales enérgicos y será necesario emplearlos en concentración mayor o menor para lograr vencerla (descartamos el caso de la formación de iones complejos). Así, son insolubles en los ácidos el sulfato bárico, el cloruro de pla-

ta, el perclorato potásico y, en general, las sales insolubles de ácidos o base fuertes.

Pero nos encontramos con que muchos sulfuros metálicos, cuerpos derivados de un ácido de pequeñísima electroafinidad, son más o menos insolubles en los ácidos minerales enérgicos. Esto proviene de que su insolubilidad obedece en parte a la segunda causa que señalamos por tener el azufre valencias residuales, puesto que funciona sólo como bivalente, lo que se traduce en mayor tendencia a unirse de unas moléculas y otras, con todas las consecuencias que de esto se derivan.

Obsérvese que procuramos ir un poco más lejos que la teoría de los iones, que se limita a decir que los cuerpos se disuelven o no en los ácidos, según su producto de solubilidad; aquí tratamos de referir el origen de esa diferencia, en los productos de solubilidad, a causa más lejana, sin pretender, claro está, que sea la primera.

Luego si los sulfuros son insolubles en agua por algo que depende de la valencia residual de un átomo de azufre doblemente ligado, más del metal, nada tendría de extraño que se encontraran ciertas analogías entre la serie de sulfuros metálicos y la de xantogenatos, y estas analogías son tantas, y las diferencias tan explicables desde los puntos de vista en que nos hemos colocado, que ello es la causa de que en este trabajo se hagan las consideraciones teóricas que estamos haciendo.

Ya demostramos en la parte experimental que el ion $C_5H_9OS'_2$ tiene una fuerte electroafinidad, tanta como el ion Cl'. Luego la insolubilidad en agua de sus combinaciones metálicas proviene de la gran atracción entre unas moléculas y otras de xantogenato, originada por las valencias residuales de los átomos de azufre.

Esta fuerza de atracción es tanta que ya se manifiesta en la molécula de ácido xantogénico, pues dicho compuesto es casi insoluble en agua. Por eso al acidular el xantogenato

potásico, aun con ácidos diluídos y débiles como el acético, se precipitan gotas oleosas de $C_5 H_9 OS_2 H$. Este fenómeno, visto superficialmente, podía conducir a pensar que el ácido xantogénico es un ácido muy débil, puesto que ácidos tan débiles como el acético le desalojan de sus combinaciones. Sin embargo, la cosa es bien fácil de explicar, pues sólo se trata de la precipitacion de un xantogenato metálico insoluble en agua, porque tienen gran atracción unas moléculas con otras a pesar de ser un ácido fuerte, cosa que no es de extrañar, pues también son insolubles los xantogenatos de *Zn, Cd, Ni, Tl, Pb*, etc., a pesar de tener estos metales más tensión eléctrica que el hidrógeno. Son, pues, completamente análogas las reacciones

$$C_5 H_9 OS'_2 + Tl' \rightleftarrows C_5 H_9 OS_2 Tl \text{ (se precipita)}$$

$$C_5 H_9 OS'_2 + H' \rightleftarrows C_5 H_9 OS_2 H \text{ (se precipita)}$$

Lo que puede asegurarse es que la parte de ácido xantogénico disuelto tendrá un coeficiente de distribución mucho mayor que el del acético.

Los xantogenatos alcalinos, alcalinotérreos y de magnesio son solubles en el agua, cosa nada extraña por la fuerte electroafinidad de los iones de estos metales. Igual ocurre con sus sulfuros. Pero nos encontramos con que los xantogenatos de aluminio y manganeso son solubles en agua, lo que no ocurre con los sulfuros (prescindamos, por ahora, de las acciones hidrolíticas). Esto se explica fácilmente. Hay en el sulfuro de manganeso, como en el de aluminio, dos tendencias opuestas, de que tanto hemos hablado: la de las moléculas del cuerpo a unirse consigo mismas y la tendencia a disolverse intensificada por la disociación. Ahora bien, estas dos tendencias, en el sulfuro manganeso, están en el justo límite para que el cuerpo sea insoluble en agua, pues basta pequeñísima cantidad de un ácido para disolverle. Por

eso como la segunda fuerza ha de ser, naturalmente, mayor en el xantogenato por la fuerte electroafinidad del ion, resulta soluble en agua el xantogenato de manganeso. Y nótese que aluminio y manganeso sigue al magnesio en la serie de tensiones.

Por lo que respecta a los compuestos de aluminio, sabida es la gran tendencia a hidrolizarse de éstos (hay hidrolisis hasta en el $Cl_3 Al$), quizá por la trivalencia del metal. Pero como el xantogenato se hidroliza mucho menos que el sulfuro, de aquí que aquél se descomponga con mucha menos velocidad que éste.

Un razonamiento análogo explica las diferencias notadas entre el xantogenato y el sulfuro de uranilo. También éste es fácilmente soluble en ácidos. También aquél es algo soluble en agua.

Los demás xantogenatos y los demás sulfuros (nos referimos a los que estaba a nuestro alcance poder trabajar con ellos) son insolubles en agua. Guiados por nuestra idea hemos aislado, o demostrado su existencia, los xantogenatos de casi todos los metales que producen sulfuro insoluble en agua. Ella nos lleva a afirmar también que, desde luego, podrá obtenerse por precipitación en el seno del agua un xantogenato de germanio y quizá de galio e indio, pues en estos últimos pudiera ocurrir como con los de uranilo y manganeso.

Por lo que respecta a la solubilidad en los ácidos de los xantogenatos y a su acción sobre el sulfato cúprico, que nos dan idea de la misma cosa, esto es, del producto de solubilidad del compuesto, observaremos que los xantogenatos más fácilmente solubles en los ácidos, y al mismo tiempo los que dan con el sulfato cúprico xantogenato cuproso, son los de uranilo, cinc, hierro, plomo, talio y cadmio, precisamente los de los metales de más tensión eléctrica y aquellos cuyos sulfuros son con más facilidad solubles en los ácidos.

Con los xantogenatos de níquel y cobalto ocurre como con los sulfuros.

Otra cosa interesante de observar es el comportamiento de xantogenatos y sulfuros frente al cianuro potásico y el amoníaco. Puede decirse que, en general, se disuelven en estos reactivos los xantogenatos de aquellos metales, cuyos precipitados son frecuentemente solubles en ellos, como plata, cadmio, cinc, paladio, mercurio, etc., por lo que respecta al cianuro potásico; y plata, cinc, níquel, etc., por lo que atañe al amoníaco. Esto no ocurre con los sulfuros. Estas diferencias se explican, porque la acción disolvente del cianuro potásico se debe a la formación de complejos, lo que supone que intervengan en la combinación de un modo especial las valencias residuales, y esto hace desaparecer en los xantogenatos la única causa de insolubilidad, mientras que en los sulfuros subsiste la que se deriva de su débil electroafinidad.

La acción disolvente del amoníaco se debe a la formación de cationes complejos de más electroafinidad que el catión del metal, y ya hemos visto, por lo que ocurre con los compuestos de uranilo y manganeso, que si el catión alcanza suficiente electroafinidad es soluble el xantogenato, pero no lo es el sulfuro.

Para terminar este trabajo diremos algunas relaciones observadas en el estudio comparativo de los xantogenatos, que damos a título de información, sin buscar por ahora la explicación de ellas.

Cuanto mayor velocidad de formación y solidificación tiene un isobutilxantogenato, tanto mayor es su grado de hidrofilia y tanto menor su solubilidad en los disolventes orgánicos. Así tenemos que los xantogenatos de plata, talio, cobre, cadmio, etc., cuyos precipitados se forman instantáneamente, retienen con bastante fuerza el agua, por lo que hemos aconsejado su desecación en plato poroso, y son poco o nada solubles en los disolventes orgánicos. Los de

bismuto, plomo, arsénico, molibdilo, antimonio, etc., que se forman lentamente, apenas son mojados por el agua y son fácilmente solubles en muchos disolventes orgánicos. Así, entre níquel y cobalto, que el primero se forma con gran rapidez y el segundo lentamente, tiene mucha más hidrofilia el primero que el segundo, y es mucho más soluble en los disolventes orgánicos el segundo que el primero.

Casi todos los xantogenatos cristalizan en formas pertenecientes al sistema monoclínico. Por excepción son rómbicos o tetragonales.

También suelen tener los xantogenatos de formación lenta (arsénico, antimonio, bismuto, etc.), un punto de fusión más bajo que los de formación rápida (níquel, paladio. Cobre, talio, plata, etc., se descomponen sin fundir).

Dentro de un grupo de xantogenatos análogos (arsénico, antimonio, bismuto) funde a más alta temperatura el de mayor peso atómico.

Finalmente, todos los isobutilxantogenatos metálicos se descomponen en forma análoga por la acción del calor y de los reactivos químicos.

CONCLUSIONES

1.ª Se ha hecho un estudio detenido de la obtención y propiedades de los isobutilxantogenatos de potasio y sodio.

2.ª Por primera vez se han preparado, analizado y estudiado los isobutilxantogenatos de cinc, mercurio, plomo, arséníco, antimonio, bismuto, hierro, níquel, cobalto, cromo y cobre; aunque estaban preparados los etilxantogenatos correspondientes, sólo habían sido estudiados con detenimiento los de arsénico y cobalto.

3.ª Por primera vez se han preparado, analizado y estudiado los isobutilxantogenatos de uranilo, cadmio, plata, talio, paladio y molibdilo, cosa no realizada con ellos ni con compuestos análogos.

4.ª Se ha investigado la causa de presentarse el isobutilxantogenato de níquel unas veces de color amarillo de latón y otras negro, mirado por reflexión, encontrándola en el distinto grosor de los cristales. Se ha encontrado el modo de prepararle de uno u otro color.

5.ª El estudio hecho por nosotros del isobutilxantogenato de molibdeno hace suponer que se trata de un xantogenato de molibdilo, y viene a apoyar la hipótesis de Bailchechæ sobre la existencia de dicho cation.

6.ª Hemos descubierto que existe una forma roja del isobutilxantogenato cuproso y estudiado sus propiedades.

7.ª Hemos procurado explicar las diferencias observadas entre los xantogenatos cuprosos rojo y amarillo.

8.ª Por último, hemos hecho un estudio comparativo de los isobutilxantogenatos, tratando de explicar teóricamente la variación de sus propiedades, según sea uno u otro el metal que le constituye.

Laboratorios de Química general de la Universidad Central, de Análisis químico de la Junta para ampliación de estudios y Análisis químico de la Escuela de Ingenieros de Minas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Clarke—B-11-1505.
2. Scala—G-17-79.
3 Mylius—B 5-974.
4. Balard-Liebigs Aun-52-313.
5. Loebisch y Loos-Mon. f. Ch.-2-372.
6. C. 1909 (2). 1780.
7. G. 39[1]15 —C. 1909 (1). 737.
8. Hlasiuetz-A. 122-87.
9. Dubsky—C. 1914 (2) 643.
10. Boll. Chim. Tarm 51-361-C. 1912-II-1398.
11. B-46-1916—C. 1913 (2) 343.
12. Gómez. An. soc. esp. F y Q XIV (1916) 91.
13. Braun-Zft. anal. Ch. (1888) 346.
14. Zft. anorg. Ch-11 (1896) 379.
15. Ch. Ztg. 1910-83.
16. Beilstein-Lehrbuch-I-884.
17. Bailhache-C. R-133-1210-1901.
18. Ann. Pogg. 6-380-1826.
19. An. Ch. Ph. (7) 23-557-1901.
20. C. R. 134-175-1902.
21. Moissan-Traité de chimie minerale-4-708.
22. Abegg y Bödlander-Zft. anor. Ch. XX (1899) 453.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NUMERO

PÁGS.

I.—Los poliporáceos de la flora española (estudio crítico y descriptivo de los hongos de esta familia), por *Blas Lázaro e Ibiza*. (Continuación.) 289

II.—Eudio-grisúmetro. Nuevo aparato industrial para el ensayo de los gases combustibles, por *Enrique Hauser*. (Continuación.) 308

III.—Contribución al conocimiento de la electrólisis con corriente alterna, por *Antonio Ríus Miró*. (Introducción.) .. 324

IV.—Estudio de los isobutilxantogenatos metálicos, por *Ricardo Montequi Díaz de Plaza*. (Conclusión.) 347

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 12 pesetas en España y 12 francos en el Extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, núm. 26, Madrid.

Precio de este cuaderno, 1,50 pesetas.

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV.—NÚMERO 7.
ENERO DE 1917

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA RENACIMIENTO
CALLE DE SAN MARCOS, 42.
1917

ADVERTENCIA

Los originales para la Revista de la Academia se han de entregar completos, en la Secretaría de la Corporación, antes del día 20 de cada mes, pues de otro modo quedará su publicación para el mes siguiente.

VIII.—Los poliporáceos de la flora española.

(ESTUDIO CRÍTICO Y DESCRIPTIVO DE LOS HONGOS DE ESTA FAMILIA)

POR BLAS LÁZARO E IBIZA.

(Continuación.)

APENDICE

Bastantes ejemplares, entre ellos algunos buenos e interesantes, han llegado a mi poder después de compuesta y publicada la parte de la monografía a que aquéllos correspondían. Aunque para evitar que así sucediese tuve la previsión de señalar un plazo, prudentemente calculado, para la remisión de ejemplares, no he logrado evitarlo, pues después de transcurrido con bastante exceso este plazo recibo de cuando en cuando nuevos ejemplares, que siempre agradezco, y que a veces agregan nuevos datos de que no debo prescindir.

Divido los datos recibidos en estas condiciones en dos partes, según que modifican o amplían la característica de las especies o áreas indicadas como propias de las mismas o que de su conocimiento no resulte modificación de lo ya publicado, destinando, sencillamente, en este último caso los ejemplares a las colecciones.

Mas de las noticias que ofrecen novedad no me determino a prescindir, y ya que ha sido grande el retraso experimentado en la publicación por la tirada de las láminas, me ha parecido conveniente complementar la monografía con los datos nuevos allegados durante el largo período de tiempo que se ha invertido en la impresión.

Esto ha dado lugar a una pequeña serie de notas adicionales destinadas a la descripción de algunas especies nuevas que se estudian con igual extensión y carácter que las

que figuran en el cuerpo de la obra y cuyo lugar correspondiente en el orden sistemático, es decir, aquel en que deben considerarse intercaladas, se señalará en cada una de ellas.

Otras notas resultan complementarias, es decir, que sólo contienen noticias que deben agregarse a las publicadas en las respectivas especies, ya descritas en el curso de la memoria, ampliando su característica o el área de distribución de las mismas por efecto de la comprobación de su existencia en nuevas localidades.

A.—Notas adicionales

PORIA VITICOLA *sp. nov.*

Descripción.—Placas elipsoideas o irregulares, desiguales, hasta de cuatro por seis centímetros y de un milímetro de grueso, extendidas, coloración de leche con algo de café, homogénea aun en su zona marginal, que se distingue por ser más delgada y carecer de poros. La carne, escasísima, aparece en la sección levemente matizada de ocráceo pálido. Poros finísimos, espaciados, con el borde algo engrosado y entero. Esporas incoloras, de unas seis μ de diámetro.

Habitación.—Encuéntrase en primavera sobre los troncos viejos de la vid.

Area.—Sólo puedo indicar la localidad de Pontevedra, de donde me ha procurado el Sr. Crespi los ejemplares que han servido para este estudio.

Lugar en la serie.—Creemos que debe seriarse a continuación de la *Poria mollusca* Pers.

PORIA LUTESCENS *sp. nov.*

Descripción.—Placas irregulares, extendidas y adaptándose a las desigualdades del soporte, presentando las por-

ciones más elevadas estériles y las más hondas cubiertas de poros; su coloración es blanco sucia con tendencia al amarillento pálido y aun algo verdoso en las porciones hondas. Carne blanquísima en la sección, fibroso algodonosa en seco. Poros angulosos y desiguales, de mediana amplitud y de un medio milímetro de profundidad, con el borde entero y no engrosado. Espora elipsoidea, incolora, de unas seis μ de diámetro.

Habitación.—Aparece en fin de verano y otoño sobre los tocones, ya en descomposición, de los árboles cortados de la especie *Alnus glutinosa.*

Area.—Hasta hoy sólo he recogido ejemplares de esta especie en diversas localidades del litoral de Asturias (Pravia, Raices, Rivadesella, Infiesto).

Lugar en la serie.—Indicaremos su colocación a continuación de la *Poria corticola* Fr.

TRAMETES GRISEOPORUS *sp. nov.*

Descripción.—Aparato esporífero de contorno semicircular o arriñonado, de cinco a seis centímetros de diámetro horizontal por unos cuatro de radio, con la superficie superior ligeramente convexa hacia su base de inserción y casi plana en la zona periférica, cubierta de fibrillas pardo claras y anastomosadas entre sí, formando una reticulación desigual en su relieve y homogénea en su coloración, sin zonas ni surcos; borde adelgazado y muy agudo con fibrillas más rojizas en el haz; superficie inferior plana, de coloración general negruzco grisácea. Carne escasa, fibroso algodonosa, de color pardo intenso, inodora. Tubos cortos, desiguales en longitud, desde tres o cuatro milímetros en unas partes hasta cerca de un centímetro en algunas, anchos y de coloración pardo oscura a grisácea. Poros de mediano tamaño, angulosos, bastante desiguales, con el borde grisáceo o negruzco, pero siempre de matiz menos oscuro que

los tubos. Esporas elipsoideas alargadas, de diez a doce μ de diámetro mayor.

Habitación.—Encuéntrase en otoño y principios de invierno sobre troncos de la *Robinia Pseudoacacia.*

Area.—La única localidad de que poseo datos seguros es Sevilla, de donde el ilustrado profesor Sr. Barras de Aragón me remitió el ejemplar que ha servido para el reconocimiento de la especie.

Lugar en la serie.—Presenta esta especie positivamente gran analogía con el *Trametes Trogii*, a continuación del cual debemos seriarle; pero comparando minuciosamente ambas especies, se advierte entre ellas estimables diferencias. Figura entre éstas la coloración de la carne, que en el *Trametes Trogii* es de color crema claro y aun casi blanca en los aparatos jóvenes y en el *Trametes griseoporus* es parda bastante oscura; los poros tienen en el primero los bordes denticulados y su coloración no pasa del color de café muy claro, y en la segunda son manifiestamente grisáceos; la espora es también menos alargada en el *Trametes griseoporus* que en el *Trogii.* Las diferencias señaladas son indudablemente suficientes para justificar la admisión de la nueva especie.

TRAMETES PORIOIDES *sp. nov.*

Descripción. – Aparato esporífero placoideo durante largo tiempo, pero que al fin se despega y se hace patente por un lado, constituído por placas sentadas sobre el soporte, muy desiguales, hasta de doce por tres y medio o cuatro centímetros como tamaño máximo, con la superficie blanca y desnuda cuando estéril, después con tubos muy cortos al principio, pero numerosísimos y aproximados, cubriendo toda la superficie, excepto una banda estrechísima marginal (de un milímetro o menos); carne inodora, delgada y

blanca formando una capa papirácea. Tubos que crecen rápidamente hasta alcanzar una longitud de un medio centímetro y son anchos y desiguales, prismáticos, blanquísimos y fácilmente separables de la capa inferior formada por tejidos estériles. Poros angulosos, desiguales, de tipo perfectamente trametoideo, de color pardo amarillento claro, que contrasta vivamente con el de los tubos a que corresponden. Espora elipsoidea, de seis a siete μ de diámetro, con la exospora papilosa.

Habitación.—Vive en otoño sobre los troncos cortados y secos de los eucaliptos.

Area.—Sólo puedo citar esta curiosa especie en el Norte y Noroeste. Los ejemplares que poseo proceden de San Vicente de la Barquera (Santander) y de la costa asturiana (Rivadesella, San Juan de Nieva, San Esteban de Pravia), y a estas localidades puedo agregar la de Pontevedra, de donde me procuró ejemplares el Sr. Crespi.

Lugar en la serie.—Esta especie, aunque por morfología difiere mucho de las otras congéneres de España, por su carne blanca e inodora debe colocarse a continuación del *Trametes populina* Fr.

UNGULARIA NIVEA *sp. nov.*

Descripción.—Aparato esporífero acentuadamente ungulado, de nueve centímetros de diámetro horizontal por seis de altura en su centro, cuando menos, que en algunos ejemplares mide veinte por trece, respectivamente; superficie superior muy convexa, casi hemisférica, lisa, de un blanco puro y mate, homogénea, sin indicación alguna de zonas ni en relieve ni en coloración; borde oscurísimo, ancho y redondeado, prominente y leonado mate sobre la superficie inferior; ésta es plana o algo decurrente en su centro, mate, de coloración homogénea pardo leonada y

mate. Carne abundantísima, leonado-rojiza, aunque no oscura, que se arrolla en copos al cortarla, de consistencia entre algodonosa y suberosa, con olor intenso que recuerda al de los hongos comestibles de buena calidad. Tubos delgados, en una sola capa o estrato, de uno a dos centímetros de longitud y aun algo más en los grandes ejemplares. Poros finísimos, redondeados, enteros, muy iguales, de color pardo claro y sin pruina blanquecina aun en los ejemplares más desarrollados.

Habitación.—Se encuentra en otoño sobre los troncos de las hayas.

Area.—Si he podido reconocer esta especie es por los excelentes ejemplares que, procedentes del puerto de Sejos, ha tenido la atención de enviarme D. Francisco Hernández y González, maestro nacional de Reinosa (Santander).

Lugar en la serie. — Por el conjunto de sus caracteres creemos que esta especie debe seriarse a continuación de la *Ungularia betulina*, de la que difiere por la coloración de la superficie superior, que es en esta última coloreada y en la nueva especie es blanca desde su juventud, así como por la carne, blanca en la *Ungularia betulina* y coloreada en la nueva especie.

UNGULARIA ALBESCENS *sp. nov.*

Descripción. — Aparato esporífero muy marcadamente ungular, de nueve a doce centímetros de diámetro por seis a ocho de altura, con la superficie superior mate y lisa, de color blanco grisáceo homogéneo, levemente ocráceo en algunas porciones, mate, con alguna depresión indicada, muy abierta y sin profundidad, concéntrica con el borde y próximo éste, pero sin zonas ni surcos en el resto de la superficie; borde muy claramente definido, por la horizontalidad de la

cara inferior, que es plana o algo cóncava con reborde ancho y obtuso. Carne muy abundante, de color pardo leonado en la zona superficial, bastante más oscura en la porción interna, elástica y algodonosa en seco, suavísima al tacto. Tubos blanco-grisáceos, muy delgados, hasta de 19 milímetros de longitud en el centro y acortándose gradualmente hasta poco más de un milímetro en los que se hallan próximos al reborde periférico. Poros finísimos e iguales, de color pardo claro y, al fin, con una pruina blanca tan abundante que llega a empastarlos y borrarlos en algunas porciones.

Habitación.—En otoño e invierno en los troncos de los robles.

Area.—Sólo puedo citarla en la parte septentrional de Cáceres, de la localidad de Jerte, de donde D. Francisco Blanco me ha aportado excelentes ejemplares.

Lugar en la serie.—Asignamos a esta especie el lugar siguiente a la *Ungularia nivea.*

UNGULARIA SUBZONATA *sp. nov.*

Descripción.—Aparato esporífero ungular deprimido, de contorno semirredondeado, de diez a catorce centímetros de diámetro horizontal por unos cinco de grueso en su centro, con la superficie superior de color pardo leonado, mate, con la porción central bastante prominente y el resto ostentando surcos concéntricos con el borde, muy próximos entre sí, aunque poco profundos, pero cuyo fondo constituye una línea mucho más clara que la coloración general; borde opalino y marcadamente más oscuro que el haz. Carne abundante, leonado clara en la mitad superior y pardo rojiza en la inferior, nunca oscura, algodonosa, elástica y suave. Tubos finos, de color de café con leche, larguísimos en el centro (hasta de más de dos centímetros) y que van decrecien-

do hasta cerca del borde. Poros finos e iguales, de color pardo, al principio con pruina blanquecina y luego pardo-oscuros.

Habitación.—En otoño, sobre los troncos de los robles.

Area.—Como el anterior, sólo le conozco de los bosques cercanos a Jerte (Cáceres), de donde el farmacéutico don Francisco Blanco me procuró los ejemplares que han servido para este estudio.

Lugar en la serie.—Creemos que esta especie debe seriarse a continuación de la *Ungularia populina,* de la que difiere por la coloración de su haz, y también por la de su carne y poros.

POLYSTICTUS FUMOSUS *Pers.*

Descripción.—Aparatos esporíferos de tres a seis centímetros de diámetro horizontal, de contorno semicircular, planos, superpuestos, perpendiculares al soporte y decurrentes sobre éste; superficie superior algo rugosa y mate, finamente pubescente al principio y de color ocráceo muy pálido, que se oscurece luego hacia el borde, hasta llegar a quedar éste como ahumado o negruzco. Carne blanca y luego levemente amarillenta, escasa y consistente. Tubos pequeños, cortísimos, muy delgados. Poros pequeñísimos, muy iguales, redondeados, con los bordes enteros, que empiezan por ser blancos, luego levemente cremáceos y adquieren, por último, un color gris de plomo muy característico, que pasa a pardo grisáceo cuando el aparato envejece. Espora elipsoidea, de seis a siete μ de diámetro.

Habitación.—Encuéntrase sobre los tocones viejos de las hayas, durante el otoño.

Area.—Los únicos ejemplares que de esta especie puedo afirmar que hasta hoy se hayan recogido en España proce-

den de Soncillo (Burgos), donde sobre tocones de hayas fueron recogidos por el Sr. Estébanez y López y determinados por mí.

Lugar en la serie.—Esta especie debe seriarse entre el *Polystictus trimatodes* Fr. y el *P. albescens* Láz., antes o después del *P. corylicola* Láz.

B.—Notas complementarias

En el cuadro en que aparecen las tribus y géneros, al comenzar la parte descriptiva de esta monografía, debe intercalarse otro género nuevo, el denominado *Polystictoides*, seriándole inmediatamente después del género *Polystictus*, entre éste y el género *Boudiera*, para armonizar este cuadro general de tribus y géneros con lo que se ha hecho en la descriptiva de dicha tribu 4.ª Polisticteos.

TRAMETES TROGII *Bertl.*

Citado sólo en el Norte y Centro. Un ejemplar de Garrotxe del Ampurdán. (Cazurro?)

Otro de Valencia (Boscá) sobre eucalipto.

HEMIDISCIA HISPIDA (*Bolt.*) *Láz.*

Comprobada también sobre chopos en Oviedo (Lázaro) y la Dehesa de la Villa de Madrid (Estébanez).

HEMIDISCIA PRUNORUM *Láz.*

Adicionando la localidad de Carriches (Toledo), de donde D. César González y Gómez me ha procurado ejemplares recogidos en diciembre de 1916, sobre almendros; el área asignada a esta especie comprende también la región central, y muy probablemente la oriental y meridional, en las

que tanto abunda el almendro. Igualmente debo adicionar la localidad de Gumiel de Izán (Burgos), de donde D. Conceso Pascual me ha aportado ejemplares, recogidos sobre un cirolero.

PSEUDOFOMES PRUNICOLA *Láz.*

Puedo agregar dos localidades no mencionadas en la parte referente a esta especie, comprobadas por el estudio de los ejemplares que respectivamente me enviaron, de Reinosa (Santander) D. Francisco Hernández y González, y de Carriches (Toledo) D. César González y Gómez. Ambas localidades están incluídas en el área que primitivamente asigné a esta especie.

FRIESIA APPLANATA (*Pers.*) *Láz.*

Sin duda esta especie se extiende por el Nordeste y localidades montuosas del Este, pues D. Enrique Ortiz y Soriano me ha traído, para estudiarlos, ejemplares de ella recogidos sobre los robles en Lucena del Cid (Castellón).

También he visto ejemplares de esta misma especie sobre tocones de roble procedentes de Soncillo (Burgos).

UNGULARIA POPULINA. *Láz.*

Debo a la amabilidad del Sr. Montes y Fuentes, de Linares, un magnífico ejemplar de esta nueva especie, ya descrita en esta memoria, el cual procede de la sierra de Inatoraf, en el partido de Villacarrillo, en la provincia de Jaén. No se hace constar quién fuese el recolector, ni la fecha en que el ejemplar fuese recolectado; pero su característica completa no deja duda respecto a la naturaleza esporífica del ejemplar. Su estudio no modifica la característica de la especie, a la que el nuevo ejemplar se ajusta en un todo; a lo sumo puede deducirse de la observación del nuevo ejem-

plar que las dimensiones del aparato esporífero pueden ser en cuanto al diámetro horizontal algo mayores que las asignadas, pues llega en este sentido a alcanzar dos decímetros, sin que las otras dimensiones excedan de las señaladas.

El área resulta también modificada considerablemente por el conocimiento de esta nueva localidad, pues la única antes conocida era la de Olmedo (Valladolid).

POLYSTICTOIDES FUSCUS *Láz.*

En la descripción de esta especie aparece omitido los caracteres de los poros y esporas, por lo que la característica de la misma deberá adicionarse agregando: Poros pequeños, redondeados, bastante iguales, de color amarillento claro al principio y que se van oscureciendo lentamente hasta adquirir tonos pardo amarillentos. Esporas elipsoideas, de siete a ocho μ en su diámetro mayor.

POLYPORUS BRUMALIS *(Schœff.) Pers.*

He estudiado un ejemplar perteneciente a esta especie, recogido sobre un tocón de cerezo, en Soncillo (Burgos), por el Sr. Estébanez y López, a fines del verano último. Puede adicionarse esta localidad, lindante con el área que anteriormente había asignado a esta especie.

POLYPORUS ELEGANS (*Bolt.*) *Fries.*

Remitido por D. José Estébanez he recibido un ejemplar recolectado ya hace varios años sobre haya, que, estudiado, ha resultado perteneciente a esta especie. Fué recogido en los bosques próximos a Soncillo (Burgos). Como son tan poco numerosas las localidades españolas en que esta especie se ha comprobado, creo conveniente poder adicionar ésta, en la que la comprobación es para mí indudable.

GANODERMA OSTREATUM *Láz.*

Después de publicada la parte correspondiente a esta curiosa especie, he recibido nuevos ejemplares de ella, que completan sus variaciones de forma y aspecto, procurados por D. Julio Montes y Fuentes; recogidos, en febrero de 1916, por D. Fausto Llombart, también sobre maderos de mina, en las galerías de las minas de Linares, sin especificar la especie de los troncos, ni cuál sea la mina en que fueron recolectados.

Posteriormente, en noviembre de 1916, el activísimo naturalista D. Francisco de las Barras de Aragón me envió un ejemplar recogido sobre un tronco de morera, en las cercanías de Sevilla, y que, por tanto, había vegetado al aire libre, como el que me había procurado el Sr. Cazurro hace ya bastantes años.

Por último, en 19 de enero del año actual, D. Antonio Quílez, farmacéutico, de Linares (Jaén), me envía nuevos y buenos ejemplares de esta misma especie, recogidos en el piso séptimo de la mina «Las Felipas», de aquel término.

MENCION

DE LAS PERSONAS QUE HAN TENIDO LA ATENCIÓN DE ENVIARME EJEMPLARES PARA EL ESTUDIO DE LOS POLIPORÁCEOS, Y LOCALIDADES DE DONDE PROCEDÍAN

Don Román Trullenque y Esteve, de Carlet (Valencia).

Don Antonio Mateos, farmacéutico, Aldeanueva de la Vera (Cáceres).

Don Mariano Díaz Rodríguez, de Torrelavega (Santander) y de Ramales (Santander).

Don Manuel Cazurro y Ruiz, antiguos ejemplares de diversas localidades de la provincia de Gerona.

Don Ambrosio Rodríguez y Fernández, de Cibea (Asturias).

Don Francisco de las Barras de Aragón, de Sevilla.

Don José de Villalaín, del concejo de Castrillón (Asturias).

Don Cándido Bolívar y Pieltaín, de La Coruña y sus cercanías, de Bobadilla del Monte y de Guadalajara.

Don Joaquín Mas y Guindal, del Monasterio de Piedra (Zaragoza) y de Guadalajara.

Don José Estébanez y Mazón, de Soncillo (Burgos).

Don Luis Crespi y Jaume, de Vigo y de Pontevedra.

Don Cayetano Cortés y Latorre, de Portillo (Toledo).

Don Antonio Casares Gil, de Valle del Oro (Pontevedra) y de Linares (Jaén).

Don Rosendo Estébanez y López, de Soncillo (Burgos) y de las cercanías de Madrid.

Don Esteban García Repullés, de Villahermosa (Castellón).

Don César González Gómez, de Carriches (Toledo).

Don Daniel Gutiérrez Martín, antiguos ejemplares recogidos en Olmedo (Valladolid).

Don Elíseo del Coto, de Madrid.

Don Lucas Fernández Navarro, algún antiguo ejemplar recogido en Soria.

Don Juan Antonio Vallbona, de Valverde de Júcar (Cuenca).

Don Eduardo Boscá y Casanovés, de diversas localidades de la provincia de Valencia.

Don Enrique Ortiz y Soriano, de Lucena del Cid (Castellón).

Don Felipe Dorado Estévez, de Fuenteguinaldo (Salamanca).

Don Telesforo Aranzadi y Unamuno, algún ejemplar catalán.

Don Julio Montes y Fuentes, de Linares (Jaén).

Don Pedro de Avila y Zumarán, de Pegerinos (Avila) y Navaleno (Soria).

Don Pedro Calvo y Muñoz Torrero, de Belalcázar (Córdoba).

Don Francisco Hernández y González, Maestro nacional de Reinosa (Santander).

Don Antonio Quílez, farmacéutico, Linares (Jaén).

Don Francisco Blanco Sánchez, farmacéutico, de Jerte (Cáceres).

Don Conceso Pascual, de Gumiel de Izán (Burgos).

EXPLICACION DE LAS LÁMINAS

Lámina I.—*Trametes nigrescens* sp. nov. (pág. 74). Figura 1.—Su aparato esporífero inserto sobre un tronco y visto de frente. Fig. 2.—Sección vertical del mismo.

Lámina II.—*Friesia rubra* sp. nov. (pág. 92). Fig. 3.—Su aparato esporífero visto por la cara superior. Fig. 4.—Sección vertical del mismo.

Lámina III.—*Fomes undatus* sp. nov. (pág. 100). Fig. 5.—Su aparato esporífero visto lateralmente. Fig. 6. — Sección vertical del mismo.

Lámina IV.—*Mensularia vernicosa* sp. nov. (pág. 125). Figura 7.—Su aparato esporífero visto lateralmente. Fig. 8.—Sección vertical del mismo.

Lámina V.—*Ungularia nivea* sp. nov. (pág. 287). Fig. 9.—Dos aparatos esporíferos de esta especie superpuestos y vistos de frente. Fig. 10.—Sección vertical de otro aparato esporífero.

Lámina VI.—*Ungularia subzonata* sp. nov. (pág. 289). Figura 11.—Un aparato esporífero de esta especie visto por la cara superior. Fig. 12.—Sección vertical del mismo.

Lámina VII.—*Boudiera Scalaria* sp. nov. (pág. 150). Figura 13.—Su aparato esporífero mostrando sus diversos lóbulos superpuestos. Fig. 14.—Sección media vertical del mismo, colocada horizontalmente.

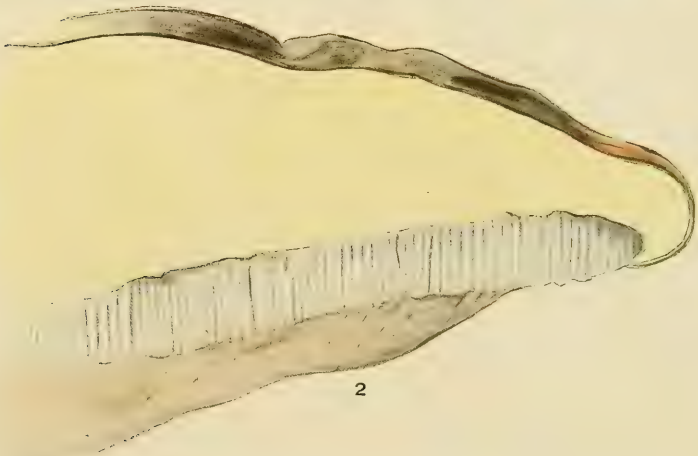
Lámina VIII.—*Ganoderma ostreatum* sp. nov. (pág. 202). Fig. 15.—Un aparato esporífero de esta especie sentado, visto por la cara superior. Fig. 16.—Otro aparato esporífero pedicelado y visto por la misma cara. Fig. 17.—El mismo visto por el envés. Fig. 18.—Un ejemplar de la variedad *hemicycla* de esta especie.

Lámina IX.—*Preudofomes Ceratoniæ* sp. nov. (pág. 87). Fig. 19.—Su aparato esporífero visto de frente. *Ungularia tuberosa* sp. nov. (pág. 111). Fig. 20.—Aparato esporífero de esta especie visto lateralmente. Fig. 21.—El mismo representado en sección media vertical.

Lámina X. - *Hexagona minor* sp. nov. (pág. 65). Fig. 22. —Su aparato esporífero visto de frente. *Trametes lutescens* sp. nov. (pág. 71). Fig. 23.—Aparato esporífero de esta especie visto de frente. *Fomes ungulatus* sp. nov. (pág. 102). Fig. 24.—Su aparato esporífero visto lateralmente. Fig. 25.—El mismo en sección media vertical. *Boletus sarcoxanthinus* sp. nov. (pág. 275). Fig. 26.—Aparato esporífero de esta especie visto de frente. Figura 27.—Sección media vertical del mismo.

Todas las figuras de estas láminas están tomadas directamente de los ejemplares, en tamaño natural, y casi todas fueron hechas por D. Eduardo López de Hierro.

1



2

FIGS. 1 Y 2. TRAMETES NÍGRESCENS SP.NOV.

3

4

FIGS. 3 Y 4. FRIESÍA RUBRA SP.NOV.

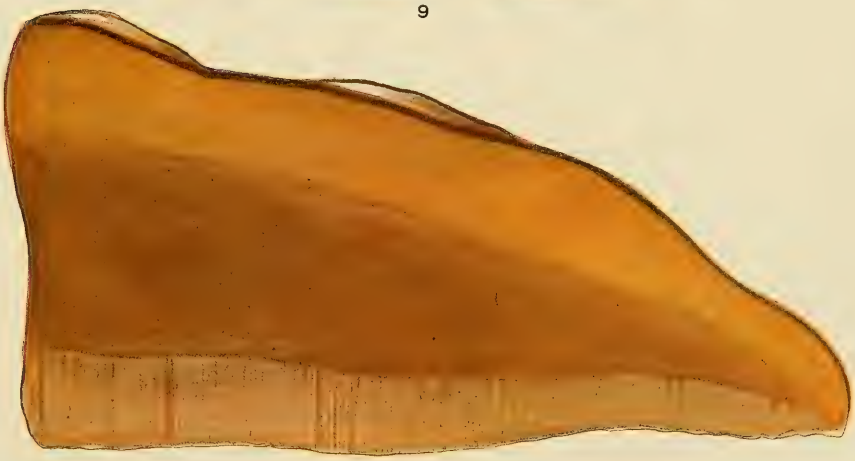
5

6

FIGS 5 Y 6. FOMES UNDATUS SP.NOV.

FIGS. 7 Y 8. MENSULARÍA VERNÍCOSA SP.NOV.

9



10

FIGS 9 Y 10. UNGULARIA NIVEA SP.NOV.

11

12

FIGS. 11 Y 12. UNGULARIA SUBZONATA SP.NOV.

13

14

FIGS. 13 Y 14. BOUDICRA SCALARIA SP.NOV.

15

18

17

16

FIGS. 15, 16, 17 Y 18. GANODERMA OSTREATUM SP.NOV.

20

21

19

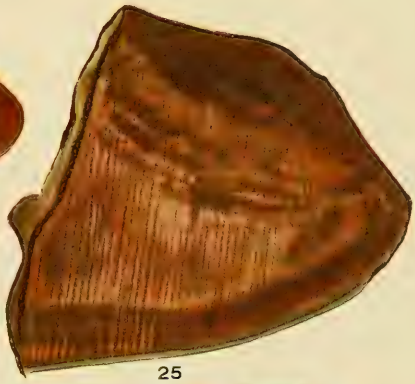
FIG. 19. PSEUDOFOMES CERATONIÆ SP.NOV.

FIGS. 20 Y 21. UNGULARIA TUBEROSA SP.NOV.

27

24

26



25

22

23

FIG. 22. HEXAGONA MINOR SP.NOV. FIG. 23. TRAMETES LUTESCENS SP.NOV.
FIGS. 24 Y 25. FOMES UNGULATUS SP.NOV. FIGS. 26 Y 27. BOLCTUS SARCOXANTHINUS. SP.NOV.

EUDIO-GRISÚMETRO

(NUEVO APARATO INDUSTRIAL PARA EL ENSAYO DE LOS GASES COMBUSTIBLES)

POR ENRIQUE HAUSER.

(Continuación.)

9.° *Solubilidad, en el agua de la cuba, del anhidrido carbónico formado por la combustión de la mezcla* (a).—Ya dije al principio de este trabajo la manera de medir esta solubilidad partiendo de mezclas de anhidrido carbónico y aire, de ley conocida. Ahora bien, en el curso de este trabajo, se me ocurrió un método bien sencillo de medida directa, aplicable a la muestra con que se opera, sin necesidad de emplear tablas de corrección; método que consiste en hacer una nueva lectura de la contracción, dejando pasar, después de leer esta contracción por vez primera, un tiempo igual al transcurrido entre la apertura de la llave 2 y el final de dicha lectura (unos cinco minutos) y dando al eudio-grisúmetro varias sacudidas, como es necesario hacer para asegurarse, al preparar una lectura, que el orificio de la referida llave núm. 2 está libre de agua. La diferencia entre ambas lecturas nos da el valor del volumen de CO_2 disuelto.

Es curioso de notar que por el empleo de este procedimiento las solubilidades encontradas para el CO_2 son mayores que las deducidas por el primer método; esto me ha hecho pensar si el ácido carbónico producido por una explosión, bien sea por estar ionizado o por otra causa, se disuelve más rápidamente en el agua que el procedente de los tubos de gas líquido con que operaba en un principio (*).

(*) Diferencia semejante, pero inversa, a la que ocurre entre el anhidrido fosfórico pulverulento recién obtenido por la combustión y el mismo cristalizado.

A continuación va nota de los resultados obtenidos con distintas leyes de mezcla carbónica final, las cuales son aquí las mismas en el depósito que si la mezcla no hubiese tenido contracción, pues viene a reemplazar a ésta un volumen igual del gas tomado del tubo inferior *t*.

Un primer ensayo (43), hecho con mezcla de gas de alumbrado al 11 por 100, con aire, que daba por explosión una mezcla conteniendo 4,25 por 100 de CO_2 (ley deducida de una explosión al 16 por 100 el 5-2-16), producía una contracción suplementaria despreciable, es decir, inferior a 0,01 de división, o sea a $0{,}01 \times 2{,}47 = 0{,}025$ por 100, siendo 2,47 la constante del aparato.

Los siguientes ensayos fueron hechos a continuación:

FECHA	Ley calculada de la mezcla y naturaleza del gas.	Ley en CO_2 de la mezcla resultante de la explosión en el depósito del eudio-grisú-metro.	Temperatura del ensayo inicial y final.	Diferencias entre las dos lecturas en cinco minutos.	Constante del aparato.	Aumento de la contracción por 100.
9-2-16 (44)	Gas de alumbrado al 16 %	6,24 %	10,25 10,45	0,05	2,47	0,1235
12-2 16 (45)	Idem.	6,24	9,70 10,10	0,06	Idem.	0,1482
	Idem.	Idem.	10,10 10,15	0,05	Idem.	0,1235
22-2 16 (46)	Gas de Caldones al 8,10 de CH_4	8,10 %	13,80 13,85	¿0,07	Idem.	0,1729?
23 2-16 (47)	Gas de Caldones al 6,87 de CH_4	6,87 %	14,80	0,08	Idem.	0,1976
	Idem.	Idem.	14,85 14,80	0,08	Idem.	0,1976
24-2-16 (48)	Idem al 8,945 %	8,945	11,55 11,65	0,13	Idem.	0,3211
			12,20 12,40	0,14	Idem.	0,3458
			12,65 12,70	¿0,08?	Idem.	0,1975?
26-2-16 (49)	Gas de Caldones al 8,11 de CH_4	8,11 %	9,55 9,75	0,12	Idem.	0,2964
			10,00 10,10	0,12	Idem.	0,2964
			10,40 10,50	0,09	Idem.	0,2223
			10,72	0,10	Idem.	0,2470

Resumiendo los resultados encontrados, tendremos:

Ley en CO_2 de la mezcla resultante de la explosión por 100.	Aumento de la contracción debido a la solubilidad del CO_2.	
	Por 100.	Media, por 100.
6,24	0,123 0,148 0,123	0,131
6,87	0,198 0.198	0,198
8,10	0,173 *	
8,11	0,296 0,296 0,222 0,247	0,265
8,945	0,321 0,346 0,197 *	0,333

Despreciando los resultados demasiado bajos marcados por un asterisco, podremos, partiendo de ellos, trazar la siguiente curva (fig. 5):

Esta curva, de apariencia parabólica, podría reducirse en el presente caso a la siguiente ecuación, siendo S la solubilidad relativa del CO_2, es decir, referida en $^0/_0$ del volumen constante de mezcla gaseosa, llamando C a la concen-

tración $^0/_0$ en CO_2 de la mezcla subsiguiente a la explosión y designando por K una constante (*) $S = K\,C^2$, de cuya

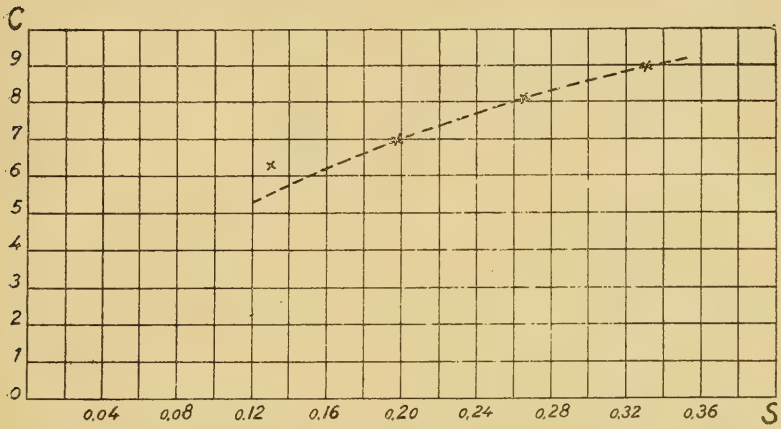


Figura 5

ecuación se deduce fácilmente el valor de la constante, pues conocemos los valores de S y C en cada caso; así tendremos:

$$K = \frac{0{,}333}{\overline{8{,}945}^2} = \frac{0{,}333}{80{,}1} = 0{,}00416$$

$$K = \frac{0{,}265}{\overline{8{,}11}^2} = \frac{0{,}265}{65{,}77} = 0{,}00404$$

$$K = \frac{0{,}198}{\overline{6{,}87}^2} = \frac{0{,}198}{47{,}2} = 0{,}00411$$

Media. 0,00410

$$K = \frac{0{,}181}{\overline{6{,}24}^2} = \frac{0{,}1139}{39{,}94} = 0{,}00327$$

despreciando el último valor de K, que por deducirse de una baja ley de CO_2 en la mezcla está expuesto a un gran error, puesto que las fracciones apreciadas a vista son dé-

(*) No tengo ahora en cuenta las temperaturas, pues los errores de operación son mayores que los debidos a diferencias de solubilidad a las temperaturas a que operé.

cimas de milímetro, podremos hacer, por extrapolación, la siguiente tabla:

C	$S = C^2 \times 0{,}0041$
4	$16 \times 0{,}0041 = 0{,}0660$ por 100
5	. . . . . $= 0{,}1025$
6	. . . . . $= 0{,}1475$
7	. . . . . $= 0{,}2010$
8	. . . . . $= 0{,}2620$
9	. . . . . $= 0{,}3320$

Estos resultados no concuerdan, como dijimos en un principio, con los obtenidos con mezclas artificiales de CO_2, pues operando (el 19-12-16) en el mismo aparato con una mezcla artificial de aire y CO_2 al 14,65 % de este último gas, las contracciones durante 5′, en tres observaciones seguidas, fueron solamente 0,173 - 0,247 y 0,173, cuando, según la fórmula anterior, debían ser $0{,}0041 \times 14{,}65^2 = 215 \times 0{,}0041 = 0{,}883$.

Como ya hemos dicho, en cada ensayo se debe hacer una determinación para tener en cuenta la solubilidad del CO_2, pero los resultados calculados por la ley aproximada que acabo de deducir, pueden servirnos de guía y comprobación en muchos casos.

Resumen.—Por el estudio que precede llegué a las conclusiones siguientes:

1.ª Que el cemento glicero-plúmbico, apropiadamente tratado y utilizado, se prestaba sin inconveniente a la fabricación de estos aparatos.

2.ª
- *a)* Que en sustitución del platino podía ser empleada la plata pura o el níquel para los soportes de la espiral de *Pt.*
- *b)* Que no había que temer oxidación apreciable en la soldadura de los soportes a los casquillos de la cámara de explosión.
- *c)* Que evitando un gran exceso de grasa en las llaves no había que temer su oxidación.

3.ª
a) Que las holguras posibles en las roscas de unión de las llaves al depósito central, podían evitarse untando dichas roscas de una papilla de caolín y agua.
b) Que empleando buenas llaves, de dimensiones corrientes, no era de temer que se almacenasen gases no quemados en el orificio de éstas.

4.ª Que el cemento glicero-plúmbico podía considerarse suficientemente impermeable para el fin propuesto.

5.ª Que la influencia aceleradora o retardatriz de la espiral de platino en el grado de combustión de la mezcla gaseosa, era despreciable en el aparato ensayado.

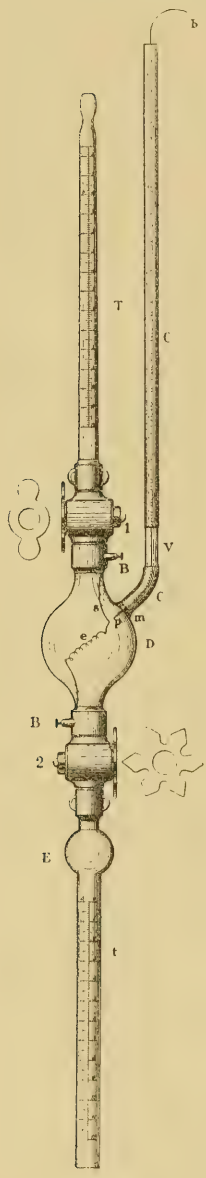
6.ª Que si bien era conveniente colocar el punto de inflamación de la mezcla en la parte inferior de la cámara de explosión, esto no tenía importancia para las mezclas francamente explosivas, en un depósito esférico.

7.ª Que para un volumen de la cámara de explosión de 50 cc. no se hacía sentir todavía el aumento relativo de su superficie.

8.º Que la solubilidad del anhídrido carbónico era despreciable para mezclas explosivas resultantes que contenían menos de 5 % de dicho gas, y que para leyes superiores era posible deducir experimentalmente, después de cada ensayo, el error por exceso, que habría que restar al resultado de la operación.

Como vemos, el único punto que quedaba por resolver era el concerniente al conocimiento de la existencia de una fuga de las llaves, cosa que no era posible mientras una de éstas hubiese de quedar fuera del agua en el momento de la explosión. Como consecuencia de esto era necesario que la punta de platino, que hasta ahora estaba conectada al termi-

nal *b* (fig. 1), quedara también sumergida, pero eléctricamente aislada del agua en el momento de la explosión. A este fin, el casquillo metálico y el terminal *b* quedan ahora suprimidos (véase figura 6), y la punta de platino va soldada a un alambre *b* de cobre esmaltado (para evitar su oxidación y darle cierto aislamiento) que la hace comunicar con el exterior (*); dicha punta de platino va soldada al apéndice de vidrio del depósito del aparato, o bien va sujeta a él por medio del mismo cemento que se usa para unir al depósito *D* los casquillos de las llaves. Con objeto de aislar eléctricalmente del agua el alambre conductor, va éste recubierto, en toda la porción sumergida, por un tubo de goma *C* que monta sobre el apéndice del depósito *D*, adonde se fija la punta de platino. A fin de poder observar cualquier fuga de gas a través de algún poro del cemento que sujeta la punta de platino al depósito *D*, y de dar forma al referido tubo aislante de goma, va interrumpido éste por un pequeño tubo de vidrio *V* que une los dos trozos *C*, del de goma, y en el que se ponen unas gotas de agua, a través de la cual se observaría cualquier fuga de gas que hubiese durante la operación. Por último, para evitar toda fuga a través del cemento plúmbi-



(*) El primer modelo de este aparato fué construído en el Taller electrotécnico «Volta». —Romanones, 3 y 5.—Madrid.

co, va recubierto éste, hacia el extremo del apéndice, por un poco de lacre (mastic Regnault).

Con el aparato así construído, que se maneja de igual modo que un grisúmetro (*) y que puede desmontarse con la misma facilidad que el antes descrito, se verifica sin dificultad alguna la explosión bajo el agua, observándose las fugas como en mi grisúmetro, cuando en las llaves existe alguna suciedad o defecto de ajuste.

Vencida así la última deficiencia encontrada por mí en este aparato, realicé, con la misma mezcla explosiva, los ensayos comparativos que van a continuación.

Ensayos comparativos con mezcla oxhídrica.

FECHA	Aparato empleado.	Contracción por 100 medida.		Diferencias.
			Media.	
25-1-16	Eudio-grisúmetro con explosión bajo el agua (sumergido).	19,40 19,51 19,46	19,46	
(50)	Antiguo eudio-grisúmetro con explosión fuera del agua (emergido).	19,55 19,65		+ 0,09 + 0,19

Los elevados resultados de los ensayos hechos con el antiguo aparato me hacían ver que cualquiera que fuese la causa de esta diferencia, no era posible hacer ensayos comparativos con confianza, mientras las llaves del mismo estuviesen fuera del agua durante la explosión, por lo cual

(*) Para estar seguro de que no hay fuga en las llaves núm. 2, conviene, una vez cerrada ésta bajo el agua, elevar el eudio-grisúmetro (sin que la parte inferior del tubo *t* salga del agua), y una vez que la indicada llave está fuera del agua, apretarla con la mano. Esta maniobra se hace a la inversa después de la explosión.

hice con el nuevo aparato los siguientes ensayos con distintas leyes de mezclas diversas.

Ensayos con mezcla oxhídrica y aire.

FECHA	Aparato empleado.	Ley aproximada.	Contracción por 100 medida.	Diferencias.
29-1 16 (51)	Eudio-grisúmetro moderno con explosión bajo el agua	20 %	19,40 19,50	
	Aparato Hempel-Hauser, medida hecha sobre mercurio.	»	19,50 19,40	
31-1-16 (52)	Eudio-grisúmetro sumergido	16 %	15,55 15,55	+ 0,06 + 0,06
	Aparato Hempel-Hauser.	»	15,49 15,49	
1-2-16 (53)	Eudio-grisúmetro sumergido	24 %	24,15 24,25	
	Aparato Hempel-Hauser.	»	24,25 24,20	

Casos de fugas observadas en la llave superior, operando con mezcla oxhídrica.

FECHA	Aparato empleado.	Ley aproximada.	Contracción por 100 medida.	Diferencias.
2-2-16 (54)	Eudio-grisúmetro sumergido	22 %	22,00 22,00	+ 0,20 + 0,20
	Aparato Hempel-Hauser.	»	21,80 21,80	

FECHA	Aparato empleado.	Ley aproximada.	Contracción por 100 medida.	Diferencias.
3-2 16 (55)	Eudio grisúmetro sumergido	20 %	19,88 19,76	+ 0,35 + 0,23
	Aparato Hempel-Hauser.	»	19,53	
3-2-16 (56)	Eudio-grisúmetro sumergido	20 %	19,60 19,50	+ 0,07 — 0,03 Fugas corregidas, continuando con la misma muestra del ensayo anterior.

Caso de mezclas cuya explosión produce poco anhidrido carbónico; gas de alumbrado.

FECHA	Aparato empleado.	Ley aproximada.	Contracción por 100 medida.	Observaciones.
4-2-16 (57)	Eudio-grisúmetro sumergido	11 %	13,95 14,07	
	Aparato Hempel-Hauser.	»	14,06 14,10	
5-1-16 (58)	Eudio-grisúmetro sumergido	16 %	19,75	En estos ensayos no se tuvo en cuenta en un principio la solubilidad del CO_2; pero determinada ésta en los ensayos siguientes, se ha restado su valor (0,13 por 100) para obtener los resultados que se indican en este cuadro.
	Aparato Hempel-Hauser.	»	19,63 19,66	
7 2-16 (59)	Eudio-grisúmetro sumergido	»	19,75 19,75	
	Aparato Hempel-Hauser.	»	19,73	
	Eudio grisúmetro sumergido	»	19,80 19,68	

El eudio-grisúmetro se trató por ácido sulfúrico diluído en la mitad de su volumen de agua, y luego se lavó con agua para continuar los ensayos. Parece haberse carbonatado algo, pues por el referido tratamiento se desprenden finas burbujas de gas.

Mezcla de gas de alumbrado y aire.

FECHA	Aparato empleado.	Ley aproximada.	Contracción por 100 medida.	Observaciones.
9 2 16 (60)	Eudio-grisúmetro sumergido	16 %	19,39 19,39 19,39	Desc.a sol.d del CO_2 = 0,12 por 100.
	Aparato Hempel Hauser.	»	19 39	
10-2-16 (61)	Eudio-grisúmetro sumergido	16 %	18,90 18,97	
	Aparato Hempel Hauser.	»	18,997	
11 2-16 (62)	Eudio-grisúmetro sumergido	11 %	13,35 13,25	La solubilidad del CO_2 es despreciable.
	Aparato Hempel-Hauser.	»	13,31	

Mezclas de gas de Caldones y aire.

FECHA	Aparato empleado.	Ley aproximada.	Contracción por 100 medida.		Observaciones.
				Media.	
22 2-16 (63)	Eudio-grisúmetro sumergido	8 % CH_4	16.20 16,25		
	Aparato Hempel-Hauser.	»	16,27		
23 2-16 (64)	Eudio-grisúmetro sumergido	7 %	13,71 13,61		
	Aparato Hempel-Hauser.	»	13 73		
24 2-16 (65)	Eudio-grisúmetro sumergido	9 %	17,95? 17,80 17,80		
	Aparato Hempel-Hauser.	»	17,89		
26 2 16 (63)	Aparato Hempel-Hauser.	8 %	16,21		
	Eudio-grisúmetro sumergido	»	16,13 16,24 16,21 16,30	16,26	

Estos últimos ensayos se practicaron con objeto de conocer las diferencias que, alrededor del término medio, podian alcanzar, en mi eudio-grisúmetro, los valores de la contracción, en el caso más complejo de la explosión de gases ricos en carbono.

Como consecuencia de los diversos perfeccionamientos hechos en mi eudio-grisúmetro en el curso de la redacción

de esta Memoria, quise comprobar, antes de terminarla, si, en efecto, el cemento gliceroplúmbico, después del tratamiento indicado por ácido sulfúrico, y empleando en la cuba de trabajo agua (del Lozoya), a la que se añadió 1 por 1000 de alumbre, conforme se indicó en su lugar, era capaz de carbonatarse como consecuencia de la explosión de mezclas ricas en hidrocarburos.

Al efecto preparé una mezcla con aire y gas de Caldones, conteniendo cerca de 7,5 por 100 de metano, haciendo varios ensayos sucesivos con la misma muestra, obteniendo los resultados siguientes:

FECHA	Contracción observada.	Constante del eudio-grisúmetro.	Contracción por 100.	Observaciones.
11-12-16	6,90	2,119	14,62	El eudio-grisúmetro tenía soportes de níquel.
(67)	6,90	»	14,62	
	6,85	»	14,51	
	6,85	»	14,51	No se hizo con estos resultados corrección alguna por solubilidad del CO_2.
	6,80	»	14,41	
	6,85	»	14,51	

Después de estas seis explosiones se trató cemento en el interior del depósito *D* por ácido sulfúrico diluído (en 3 vols. de Aq), no observándose desprendimiento alguno de burbujas, a pesar de mirar cuidadosamente y en especial la parte del apéndice, que es donde hay más masa de cemento.

Por los resultados que anteceden puede verse que este aparato reune las condiciones necesarias para ser empleado en los ensayos industriales de gases combustibles, y puede ser de mucha utilidad para ensayos preliminares en los estudios científicos.

Madrid-1917.

(Laboratorio de Investigaciones Científicas de la Escuela de Minas.)

Aparecen en esta Memoria experimentos practicados en Febrero de 1917, porque el obligado retraso con que se ha publicado la Revista ha permitido agregarles al primitivo original.

APÉNDICE

DESCRIPCIÓN DEL GRISÚMETRO «HAUSER»

Consiste este aparato, en su forma actual (fig. 7.ª), en un depósito esférico *D*, terminado por dos llaves metálicas bien ajustadas, 1 y 2. Este depósito se prolonga en cada extremo de las llaves por un tubo graduado en milímetros que, mediante una guarnición metálica, va roscado a dichas llaves. La graduación del tubo inferior *t* sirve para medir el volumen de la contracción y para fijar la altura de la carga de agua en combinación con la graduación del tubo superior *T*, que sólo sirve para este último fin. La llave 2 tiene su cabeza en forma de rueda dentada, para poderla girar bajo el agua por medio de una varilla. Una espiral de alambre delgado de platino va soldada a dos alambres gruesos de otro metal, que se unen a cada extremo de la llave; los terminales *B* sirven para fijar los conductores y hacer pasar la corriente a través del aparato.

Para operar con este grisúmetro (fig. 8.ª) se empieza por llenarlo de agua, que se hace salir después por medio del gas que se va a ensayar, tan completamente como sea posible, hasta cerca del trazo inferior de la graduación; esta operación debe hacerse sobre la cuba de agua (destilada), que la sirve de envolvente. Hecho esto se cierra la llave 1. El grisúmetro se sumerge en la cuba hasta que el nivel del

agua de la misma alcance en el tubo superior del aparato un punto de su graduación igual al que el gas marca en la del tubo inferior, y se fija en esta posición (*) por medio de una pinza que apoya en los bordes de la cuba. En este momento se hace la lectura, después de haberse asegurado, por ligeras sacudidas verticales del grisúmetro, que no queda ninguna gota de agua en el orificio de la llave 2, lo cual falsearía los resultados. Hecho esto, y una vez que la temperatura del agua de la cuba sea uniforme, por insuflación de aire, y anotada aquélla en décimas de grado (o medias décimas), se sujeta bien el tubo superior con la mano izquierda, por encima de la pinza, mientras se cierra la llave 2 bajo el agua por medio de un tubo largo de vidrio o de celuloide para evitar todo cambio de nivel.

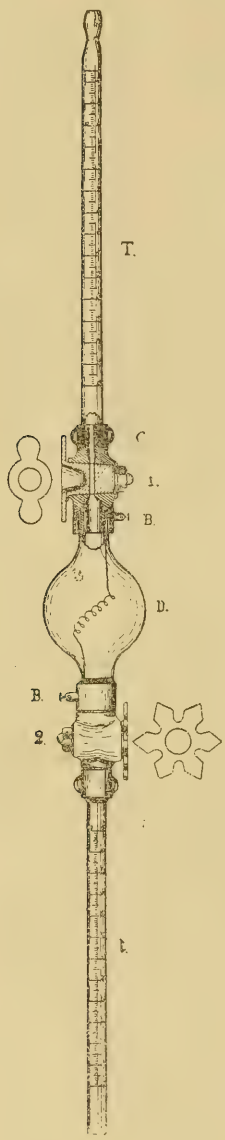


Figura 7

En estas condiciones se hace la combustión por medio de una corriente eléctrica a 10 o a 12 voltios (**).

Para obtener buenos resultados es necesario poner el platino al blanco por medio de contactos sucesivos, lo cual es

(*) Se opera así bajo una carga de agua constante.

(**) La corriente eléctrica puede tomarse, bien de una batería de acumuladores, bien de instalación de alumbrado. En los dos casos es necesario intercalar una resistencia apropiada para evitar la fusión del platino, siendo preferible el empleo de interruptores con resistencia en carbón, graduable por la presión.

bien conocido. Bastan unos 30 contactos de un segundo de duración para obtener la combustión de las mezclas pobres en metano (por bajo de 1 por 100); pero es necesario un número de contactos más de dos veces mayor para mezclas próximamente de 4 por 100. Durante la combustión debe observarse si se producen fugas de gas en el aparato; por otra parte, es muy fácil hacer esta observación con el grisú-

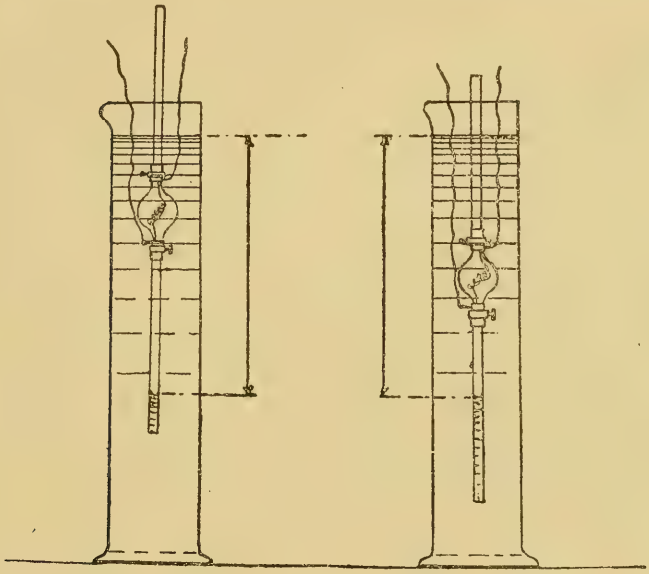


Figura 8

metro que se describe; en primer lugar, porque las dos llaves están bajo el agua, y en segundo término, porque toda fuga por la llave 2 se traduce en un aumento del volumen del gas en el tubo inferior, y una fuga por la llave 1 se observa fácilmente si se ha tomado la precaución de inyectar un poco de agua en el tubo superior, antes de hacer la combustión por medio de una pipeta afilada.

Una vez enfriado el gas (bastan cinco minutos), se abre la llave 2 de la misma manera que antes se cerró, se sacude ligeramente el grisúmetro y se sumerge gradualmente en el

agua hasta que, después de la contracción del gas, marque la misma división en el tubo inferior que el nivel del agua en el superior, lo cual permite leer el volumen del gas a la misma presión que antes de la combustión. La figura 8 da idea de esta manipulación.

Para tener cuenta de la variación de temperatura del agua, temperatura que se hace uniforme por insuflación de aire, se calcula la variación de tensión correspondiente para el gas y el vapor de agua (cerca de 5 mm. de agua por décima de grado a 20° C.), y se sumerge otro tanto el grisúmetro en el agua, teniendo también en cuenta, de igual manera, si hay lugar a la variación de la presión barométrica. Estas correcciones de presión se miden sobre la escala del tubo superior, que es un poco más larga que la del tubo inferior, para el caso en que la contracción ocupe todo el largo de la escala de este último.

Con este aparato se pueden hacer determinaciones tan exactas como con los grisúmetros más complicados, y en menos tiempo del que hace falta para describirlo; además, si se dispone de dos tubos inferiores de diferente diámetro, se puede tener entonces un grisúmetro con dos sensibilidades.

Contribución al conocimiento de la electrólisis con corriente alterna.

POR ANTONIO RÍUS MIRÓ

(Continuación.)

Influencia de la temperatura.—La temperatura, aumentando las velocidades de reacción y de difusión, influye en la mayor parte de las electrólisis con corriente alterna, favoreciendo el rendimiento. Para completar nuestro trabajo con electrodos de cobre y soluciones de ácido sulfúrico, hemos querido ensayar la influencia de la temperatura en esta clase de fenómenos. Las determinaciones se hicieron con ácido sulfúrico 0,5 normal y con la densidad de cinco amperios por dcm². Se operó a la temperatura de 50° c., manteniendo el vaso electrolítico, provisto de un termómetro, en un termostato; las variaciones de temperatura durante cada experiencia no fueron superiores a 1°; sin embargo, los resultados obtenidos no ofrecen la regularidad y concordancia de los que hasta ahora hemos expuesto.

$SO_4 H_2$-0,5 n-; 5 amp. dcm². Temperatura, 50° c.

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* disuelto en gramos.	*Cu* pulverulento en gramos.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.
28	0,457	0,0433	0,0008	0,0974
81	0,376	0,0380	0,0011	0,1010
138	0,304	0,0303	0,0015	0,0995
230	0,189	0,0184	0,0025	0,0971
576	0,101	0,0100	0,0025	0,0988

La relación entre la cantidad de cobre pulverulento y la disuelta es 0,0595, número inferior a todos los obtenidos

hasta ahora y que se explica porque en caliente disminuye sensiblemente la polarización química que acompaña a la precipitación catódica del cobre, y ésta da lugar a un precipitado más compacto y uniforme.

Influencia del sulfato de cobre existente en el electrólito.— Como veremos más adelante, la influencia en el rendimiento de la cantidad de iones cúpricos previamente existentes en el electrólito puede ayudarnos a determinar los fenómenos que tienen lugar durante la electrólisis con corriente alterna. Por esta razón hemos hecho las siguientes determinaciones, empleando electrólitos 0,5 normales en ácido sulfúrico libre y adicionados de sulfato cúprico, electrolizando con la densidad de cinco amperios por dcm^2.

Frecuencia.	Normalidad del electrólito en sulfato cúprico.	Rendimiento.
28	0,5	0,036
28	0,1	0,137
28	0,05	0,222
81	0,05	0,096
230	0,05	0,038

Resulta de todas estas determinaciones que el rendimiento varía mucho con la concentración del sulfato cúprico existente en el electrólito.

Sobre el aspecto superficial de los electrodos atacados con corriente alterna.—Para frecuencias muy bajas o muy grandes y para densidades elevadas, el ataque del electrodo se verificaba dejando una superficie lisa y uniforme. Por el contrario, con frecuencias comprendidas entre límites variables con la composición del electrólito y la densidad de corriente, difíciles de determinar, se obtenía, al cabo de un tiempo bastante largo e incierto, una superficie brillante y de estructura cristalina observable a simple vista, que luego desaparecía al emplear el electrodo en electrólisis con frecuencia más elevada. Sobre las aplicaciones científicas o

industriales que la formación de estas superficies pueda tener nada podemos decir por el momento; tampoco podemos describir con más detalle esta estructura superficial por ser el laboratorio de que nos hemos tenido que servir en nuestros trabajos sumamente modesto, hasta el punto de carecer de un microscopio de pequeño aumento. La estructura cristalina de las superficies del cobre atacadas con corriente alterna en cianuro potásico ha sido señalada, sin más detalles, por Max le Blanc y Schick (8).

Resumen.—La consideración de todas las determinaciones expuestas nos conduce a las siguientes conclusiones:

1.° El rendimiento decrece al crecer la frecuencia, según una curva aparentemente exponencial.

2.° El rendimiento crece con la temperatura.

3.° El rendimiento crece con la concentración del electrólito de una manera poco sensible. Esta conclusión es cierta solamente para frecuencias ni demasiado bajas ni muy altas.

4.° El rendimiento crece con la densidad de corriente.

5.° Cuando todas las circunstancias permanecen invariables, la cantidad de cobre pulverulento formado en los electrodos al crecer la frecuencia, disminuye al principio, pasa por un mínimo, crece y alcanza un valor máximo para volver a decrecer.

6.° La relación entre la cantidad media de cobre pulverulento obtenido para diferentes frecuencias, permaneciendo constantes la densidad de corriente, la temperatura y la concentración, varía al variar estas últimas, de tal modo, que al aumentar el rendimiento, disminuye la cantidad de cobre pulverulento.

7.° Es posible obtener, mediante la corriente conmutada, pequeñas cantidades de cobre en un estado especial de tenuidad, no descrito hasta ahora.

8.° La duración del período de reposo aumenta el rendimiento.

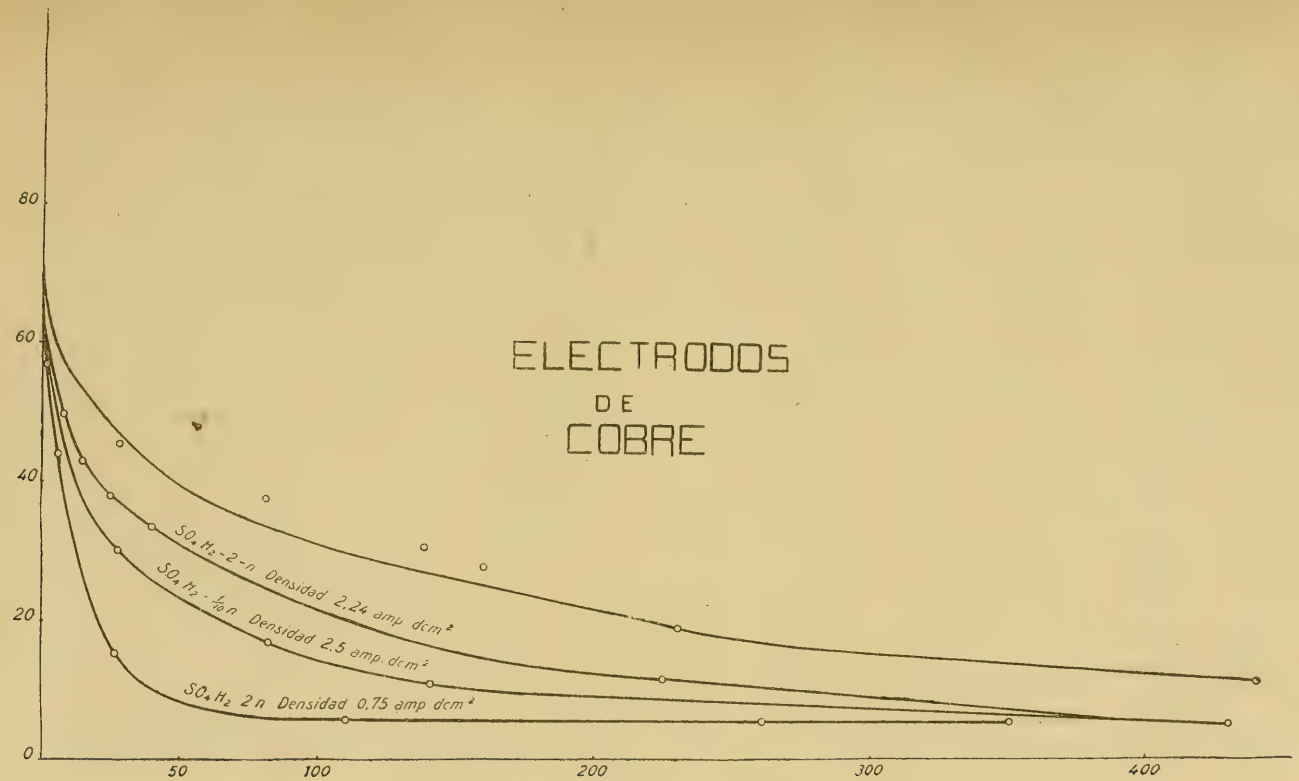

ELECTRODOS
DE
COBRE
80
60
40
20
0
50
100
200
300
400
SO_4H_2 - 2 - n Densidad 2,24 amp. dcm²
SO_4H_2 - 1/10 n Densidad 2,5 amp. dcm²
SO_4H_2 2 n Densidad 0,75 amp dcm²

Figura 4

V

Electrodos de hierro. Electrólisis con corriente alterna de una disolución de ácido sulfúrico.

En el capítulo anterior hemos estudiado el comportamiento con corriente alterna de un metal de potencial marcadamente positivo, que puede ser separado catódicamente de sus soluciones fuertemente ácidas. Siguiendo nuestros trabajos, escogeremos ahora el hierro, porque su f. e. m. de polarización está próxima a la del hidrógeno y dentro de su grupo es el que con mayor facilidad podemos procurarnos al estado de pureza, dejando para más adelante el estudio del aluminio, que, por no haber sido hasta ahora precipitado de sus soluciones acuosas, presentará el máximo interés.

La fuerza electromotriz de un electrodo de hierro sumergido en una solución normal de sulfato ferroso (0,12 normal con respecto a los iones $Fe^{\cdot\cdot}$) es $E_h = -0{,}46$ volt. (54) y se establece muy lentamente. Cuando el hierro es puro, presenta en los primeros momentos un potencial más positivo, como han observado Th. Richards y G. E. Behr (55) y F. Foerster (56). La presencia del hidrógeno comunica al hierro un potencial negativo mucho mayor que el que corresponde al de equilibrio. El potencial correspondiente a la oxidación de los iones ferrosos a férricos es $E_h = +0{,}743$ voltios, número que junto con el potencial electrolítico del hierro en una sal ferrosa y las relaciones descubiertas por R. Luther (57), nos permiten calcular el potencial necesario para la emisión de los iones férricos, que es $\frac{2 \times -0{,}46 + 0{,}743}{3} = E_h = -0{,}057$. La emisión de los iones $Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, que da lugar a la formación secundaria del ácido férrico, requiere un potencial tan elevado que sólo

puede tener lugar en un electrodo fuertemente pasivado en una solución alcalina: por esto creemos que aquellos potenciales definen perfectamente los únicos fenómenos que pueden tener lugar, mediante la corriente eléctrica, en una solución de ácido sulfúrico y sulfato ferroso y férrico, cuando se emplean electrodos de hierro.

Empleando como ánodo el hierro en estas condiciones, se disuelve con emisión de iones divalentes exclusivamente, por ser éste el fenómeno que corresponde al potencial más negativo; si la densidad de corriente se eleva mucho y con ella el potencial anódico, puede simultanear con el fenómeno anterior la oxidación de los iones ferrosos que requiere un potencial menos negativo. Sin embargo, en una solución fuertemente ácida, sólo puede tener lugar la formación de iones férricos (ya sea por emisión primaria o por oxidación de iones ferrosos), con densidades de corriente extraordinariamente elevadas. Cuando el electrólito contiene pocos iones $H^{\cdot}$ o en presencia de oxidantes, el hierro adquiere fácilmente un potencial mucho más positivo y entonces hay formación abundante de iones $F_e^{\cdots}$ y aun desprendimiento de oxígeno, se dice entonces que el electrodo está pasivado.

La precipitación catódica del hierro va acompañada de una gran resistencia de reacción, lo que da lugar a una marcada polarización química, como puede deducirse de la marcha poco abrupta de las curvas densidad de *corriente-potencial catódico* y la marcada influencia que en ello tiene la temperatura (véase 29) fig. 96, pág. 305, o los trabajos de este mismo autor (56), de A. Schweitzer (58) y de R. Schildbach (59). El hierro así precipitado no es puro; según el electrólito empleado, temperatura y densidad de corriente puede contener notables cantidades de carbono, si el ánodo lo contiene, y de hidrógeno.

De este último se ha llegado a demostrar la presencia de 0,1 por 100; operando en condiciones óptimas para la pureza del precipitado, se puede obtener hierro con sólo

0,003 por 100, siendo imposible evitarlo en absoluto por la proximidad de la tensión de precipitación del hidrógeno y del hierro. En soluciones débilmente ácidas, el depósito del hierro va acompañado de un desprendimiento abundante de hidrógeno, de manera que el rendimiento de la precipitación es pequeño. Para mejorarlo, se recurre al empleo de un electrólito caliente, que disminuye la polarización química, o a una densidad de corriente pequeña, para no hacer demasiado grande el potencial catódico y a una concentración de los iones 10^{-5} del orden de $H^{\cdot}$ iones gramos por litro, para lo cual se suele acidular con un 2 por 100 de ácido bórico. Sin la presencia de un ácido libre, se podría llegar alrededor del cátodo á una concentración de los iones $\overline{OH}$ tal que daría lugar a la precipitación del hidróxido ferroso, por alcanzarse el producto de solubilidad de este cuerpo.

En el cátodo tiene lugar, para densidades de corriente relativamente bajas, la reducción de la sal férrica a ferrosa, gracias a la elevada polarización química de que va acompañada la precipitación de los iones ferrosos; la precipitación de los iones férricos exige un potencial más elevado, conforme se desprende de los datos que anteriormente hemos expuesto.

Conocidos los fenómenos que pueden tener lugar con corriente continua, pasaremos a explicar el resultado de nuestras investigaciones con la corriente alterna.

Ácido sulfúrico 0,1 normal y electrodos de hierro.—Un ensayo previo nos demostró que las soluciones de ácido sulfúrico, de concentración superior a la 0,1 normal, atacan el hierro espontáneamente, en tal grado que pueden producir en las determinaciones con corriente alterna errores en el rendimiento de varias unidades por ciento. Por ello hemos escogido la solución 0,1 normal para empezar nuestros trabajos.

Las determinaciones se hicieron con hierro electrolítico obtenido por el procedimiento que más adelante explicare-

mos y con hierro dulce, en forma de plancha de 0,5 mm. de espesor. Como los resultados obtenidos con ambas clases de hierro son concordantes, hemos trabajado corrientemente con hierro dulce comercial; cuando nuestros datos se refieran al hierro electrolítico se indicará así.

La plancha de hierro recortada en tiras de 1 cm. de ancho por 11 de largo, forma muy cómoda para su empleo como electrodo, era desoxidada con una máquina pulimentadora, lavados los electrodos con ácido sulfúrico diluído, agua y alcohol y finalmente secados en una estufa a 110° para ser pesados. La importancia que pueda tener el ataque espontáneo se deduce de la siguiente determinación. Dos electrodos nuevos de 5 cm^2 de superficie cada uno, introducidos durante diez minutos en una solución agitada de ácido sulfúrico 0,1 normal perdieron 0,0044 gramos de peso, siendo atacados con visible desprendimiento de hidrógeno. Como nuestras experiencias solían durar el mismo tiempo, el error que esta disolución espontánea podía introducir en el rendimiento hallado, suponiendo que en el coulombímetro se hubiesen depositado 0,1 gramos de cobre, es de 0,05008. Empleando electrodos previamente atacados, con corriente alterna no pudo observarse desprendimiento de hidrógeno, y la disolución espontánea fué de 0,0003 gramos, lo cual prueba que la corriente alterna deja modificada notablemente la superficie del hierro y que los errores que esta disolución puede ocasionar son completamente despreciables.

En el curso de estas determinaciones hemos podido observar que al interrumpir la corriente cesa instantáneamente el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo, y los dos electrodos son débilmente atacados por el electrólito. Sin embargo, cuando se interrumpe la corriente conmutada no cesa bruscamente el desprendimiento gaseoso en los electrodos, sino que durante algunos minutos continúa la formación de burbujas, como si el electrodo fuese atacado enérgicamente por el ácido sulfúrico.

Este fenómeno debería estudiarse determinando la tensión de un electrodo en el momento de la interrupción de la corriente; nosotros, por falta de material, hemos tenido que dejar este asunto sin explicación satisfactoria.

La primera curva rendimiento-frecuencia que nos propusimos determinar fué con la densidad de 10 amp. por dcm^2. La superficie útil de cada electrodo era de 5 cm^2, y se empleaban 150 cc. de electrólito. Al tratar de estudiar la disolución anódica y la precipitación catódica en estas circunstancias, pudimos observar que el ánodo se pasivaba rápidamente con formación de sal férrica, reconocible con sulfocianuro amónico, desprendimiento abundante de oxígeno y elevación del potencial anódico, lo que se traduce por una ligera disminución de la intensidad.

En experiencias que duraban 10 ^{m} sín agitar, el rendimiento de la disolución oscilaba entre 0,15 y 0,34, siendo frecuentemente de 0,22 con las inseguridades que resultan de la imposibilidad de reproducir los fenómenos de pasivado.

El desprendimiento de oxígeno solía empezar a los treinta segundos de electrólisis, y era general sobre toda la superficie del electrodo a los 3 ^{m}; desde este momento casi toda la corriente anódica se emplea en la separación de oxígeno, y, por tanto, disminuye la cantidad de hierro disuelto, puesto que un electrodo pasivado se comporta prácticamente como un metal insoluble en el ánodo. El pasivado empieza en un punto del electrodo cuya posición es completamente variable, pudiéndose observar una mancha de color más claro que el resto del electrodo; rápidamente en el lugar ocupado por esta mancha aparece un vivo desprendimiento de oxígeno mientras la mancha va extendiéndose lentamente, y tras de ella, a una distancia de dos o tres milímetros, el desprendimiento de oxígeno, hasta que éste se desprende de toda la superficie del electrodo. La velocidad con que se propaga el pasivado, así como el tiempo que

tarda en aparecer, es muy variable dentro de las mismas circunstancias. La calidad del hierro influye también mucho, puesto que un acero comercial empleado como ánodo en idénticas condiciones no llegó a adquirir el estado pasivo.

Los resultados obtenidos con corriente alterna van indicados en el cuadro siguiente:

$SO_4 H_2$-0,1 *n*- Densidad de corriente, 10 amp. por dcm²

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	Hierro disuelto.
0,1	0,190	0,0956	0,0154
0,2	0,296	0,0962	0,0256
0,4	0,853	0,1004	0,0753
0,6	0,965	0,0974	0,0826
0,8	0,954	0,0997	0,0836
1	0,942	0,1041	0,0861
1,33	0,915	0,0892	0,0717
1,6	0,872	0,0976	0,0748
2	0,853	0,0986	0,0730
2,4	0,813	0,1002	0,0716
4	0,746	0,0957	0,0627
12	0,638	0,0990	0,0555
16	0,609	0,0917	0,0491
156	0,513	0,0916	0,0413
333	0,497	0,0952	0,0416
1513	0,484	0,0962	0,0409
1786	0,478	0,0976	0,0410
6333	0,441	0,0984	0,0381

Hay que advertir que para frecuencia baja, mientras el rendimiento crece con ésta, los resultados son completamente irreproducibles, de manera que la curva presenta una marcha muy irregular; ello es debido a que en estas condiciones a cada golpe de corriente el electrodo que actúa de ánodo tiene tiempo para adquirir el estado pasivo, y como este fenómeno difícilmente puede reproducirse, varía a cada determinación el tiempo durante el cual, por estar pasivado el electrodo, el paso de la corriente no produce la disolución del hierro, sino la separación del oxígeno, y, por tanto, una disminución variable del rendimiento. Los números que

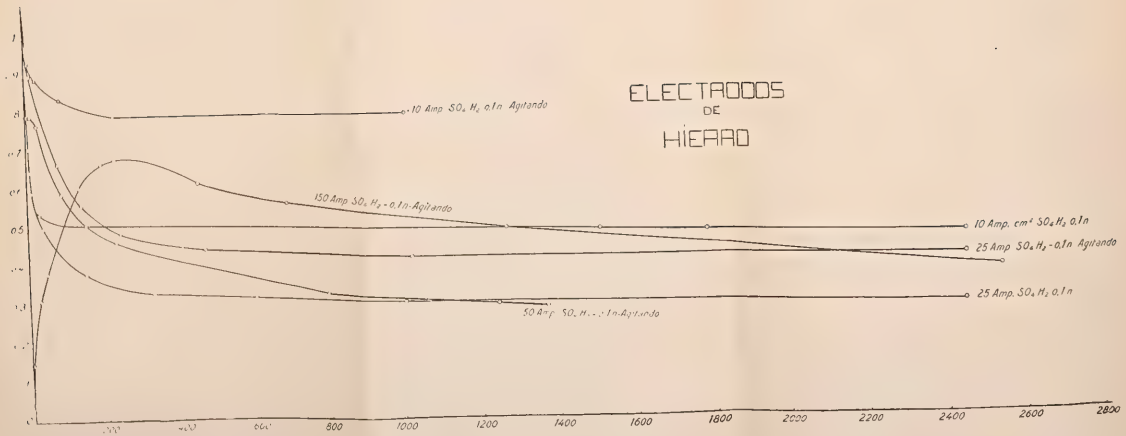
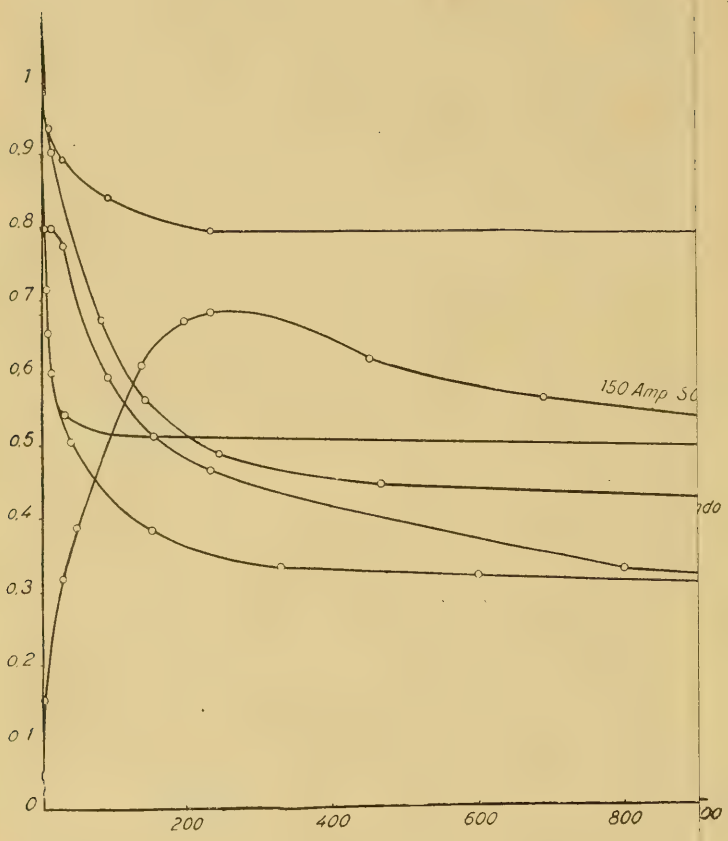

ELECTRODOS
DE
HIERRO
10 Amp SO_4H_2 0.1n Agitando
150 Amp SO_4H_2 - 0.1n Agitando
10 Amp. cm² SO_4H_2 0.1n
25 Amp SO_4H_2 - 0.1n Agitando
25 Amp. SO_4H_2 0.1n
50 Amp SO_4H_2 - 0.1n Agitando
0.5
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
2400
2600
2800

Figura 5


1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
200
400
600
800
150 Amp

damos en este cuadro para frecuencias inferiores a 0,6 (que corresponde al máximo del rendimiento) han sido obtenidos alternando las determinaciones de frecuencia elevada con los de frecuencia baja, puesto que la corriente alterna modifica notablemente la superficie de los electrodos para los fenómenos del pasivado. Más adelante veremos cómo las irregularidades pueden aminorarse de un modo notable mediante el empleo de electrodos de pequeña superficie. Con objeto de hacer resaltar la notable concordancia entre los resultados hallados cuando no interviene el pasivado, hemos anotado en el cuadro anterior todas las determinaciones hechas.

La forma de la curva rendimiento-frecuencia puede observarse en la figura 5, en la cual no hemos indicado la parte anterior al máximo porque para ello habríamos tenido que alargar el eje de las frecuencias o prescindír de la porción correspondiente a las frecuencias elevadas, que ofrece mayor interés. Con corriente continua, es decir, a frecuencia cero, el rendimiento es sensiblemenie nulo, porque los electrodos se pasivan, y en vez de disolverse dan lugar a la formación de sal férrica y desprendimiento de oxígeno. Al cesar la corriente que pasiva un electrodo, cesa también el pasivado, y como éste necesita un cierto tiempo para formarse, al elevarse la frecuencia va disminuyendo en relación entre el tiempo en que el electrodo está pasivado y el tiempo en que no lo está, y, por tanto, va aumentando el rendimiento de la disolución hasta que la duración de un semiperíodo es igual al tiempo que emplea el ánodo en pasivarse; en estas condiciones el rendimiento alcanza un valor máximo, y a partir de la frecuencia correspondiente vuelve a bajar, siguiendo la ley general que rige a estas electrólisis. Una curva parecida a la que nosotros hemos determinado fué hallada por A. Brochet y J. Petit en el curso de uno de sus trabajos con níquel en una solución de cianuro potásico, sin que dichos autores diesen una expli-

cación satisfactoria. Sin embargo, la causa del máximo ha de ser la misma que lo ha producido en nuestra curva, dada la gran tendencia que presenta el níquel a pasivarse en las soluciones alcalinas; el fenómeno del pasivado debió escapar a la observación de aquellos investigadores, porque en solución cianurada ha de dar lugar a la oxidación del cianuro a cianato sin desprendimiento de oxígeno, como tiene lugar con el ácido sulfúrico.

Durante la electrólisis con corriente alterna se recubren los electrodos con una sustancia negra pulverulenta en cantidad muy exigua, sobre cuya naturaleza nada podemos afirmar, aun cuando no puede ser carbono, porque éste, con corriente continua, se disuelve casi cuantitativamente en electrólitos cuya unión contiene oxígeno, y además también se forma con hierro electrolítico. Los electrodos adquieren rápidamente, y aun con frecuencias bajas, una superficie cristalina no tan perfecta como la del cobre.

La segunda curva rendimiento-densidad de corriente con electrólito en reposo fué determinada para la densidad de 25 amperios por dcm^2. Fué preciso colocar una cuba electrolítica en un recipiente lleno de agua para evitar en lo posible un calentamiento del electrólito. Para estudiar con más detalle la marcha del pasivado creimos conveniente determinar la cantidad de sal férrica y ferrosa existente en el electrólito después de cada operación; para ello nos valimos de una solución décimonormal de permanganato valorada con ácido oxálico y con hierro electrolítico.

El electrólito era una solución de ácido sulfúrico en agua destilada y hervida para expulsar el aire. Sin embargo, como tuvimos que operar en un vaso abierto fué inevitable la oxidación de una parte de la sal ferrosa, seguramente muy pequeña dada la rapidez con que operamos.

SO_4H_2-0,1 *n*- Densidad de corriente, 25 amp. p. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.	Ion ferroso por manganimetría.	Relación $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$
0,5	0,1916	0,0973	0,0164	0,01378	0,159
2	0,5819	0,1107	0,0566	0,05175	0,085
4	0,6023	0,0941	0,0498	0,04652	0,065
5	0,7318	0,1000	0,0643	0,06353	0,011
8	0,7943	0,0980	0,0585	0,05743	0,018
10,5	0,6565	0,0898	0,0518	0,05124	0,0108
15,5	0,6025	0,0901	0,0477		
42	0,5087	0,0915	0,0409		
154	0,3839	0,0993	0,0335		
331	0,3323	0,1079	0,0315		
1007	0,3051	0,0925	0,0248		
1634	0,2990	0,1020	0,0268		
9804	0,2641	0,0780	0,0181		

En la figura 5 hemos representado la curva rendimiento-frecuencia construída con los datos anteriores. Su forma es muy distinta de la obtenida con el cobre, pues a partir de una frecuencia inferior a 500 conmutaciones por minuto el rendimiento se hace prácticamente independiente de aquélla. Además de la comparación de esta unión con la anterior, resulta que el rendimiento disminuye al crecer la densidad de corriente.

Durante la electrólisis podía observarse la formación en los electrodos de una solución muy densa de sulfato ferroso que descendía junto al electrodo. Para determinar la influencia que esta solución concentrada pudiese ejercer en el rendimiento, hicimos una determinación con electrodos más cortos, de manera que en ellos la solución de sulfato ferroso, al caer, estaba en contacto con el electrodo menos tiempo.

Con electrodos de 2 cm² de superficie, cuya longitud vertical era sólo de 2 cm. en lugar de 5 con que se verificaron las anteriores determinaciones, una densidad de 10 amperios por dcm² ácido sulfúrico 0,1 normal y 680 conmutacio-

nes, se obtuvo el rendimiento 0,5992, en lugar de 0,52 que correspondía según la curva primeramente obtenida. Análogamente, empleando como electrodos dos alambres iguales, colocados el uno vertical y el otro horizontalmente, con la misma frecuencia y densidad de corriente que en la anterior determinación, dió el electrodo vertical el rendimiento 0,6086, y el horizontal 0,6482. Empleando dos electrodos planos, colocados casi horizontalmente en el electrólito, de manera que uno de ellos presentase la cara activa hacia abajo y el otro hacia arriba, se han obtenido diferencias todavía mayores; el electrodo que miraba hacia arriba dió el rendimiento 0,5651, y el que miraba hacia abajo, en el cual la solución densa de sulfato ferroso se apartaba rápidamente por su propio peso, el rendimiento fué 0,6447.

Para evitar la inesperada influencia de la forma y posición de los electrodos en el rendimiento, hicimos algunas determinaciones, para ver si con agitación constante se obtenían resultados concordantes; como las diferencias observadas en ningún caso fueron superiores a una unidad por ciento, decidimos hacer todas las determinaciones siguientes en un electrólito agitado mediante una hélice de vidrio.

Con la densidad de corriente de 4 amperios por dcm^2 hemos hecho una determinación con corriente continua, habiendo obtenido, en el ánodo, una disolución mucho más grande de la calculada en el supuesto de la formación exclusiva de iones divalentes, pues el rendimiento de la disolución fué 1,061.

No hemos encontrado ninguna indicación o estudio sobre esta disolución anormal, y nosotros tampoco hemos podido dedicarnos a ello para no apartarnos del objeto de este trabajo. Creemos que puede explicarse suponiendo que los electrodos son atacados por el electrólito independientemente de la corriente eléctrica, lo cual está en conformidad con el hecho observado de que el cátodo también perdió notablemente de peso en esta operación, disolviéndose una

porción equivalente al rendimiento 0,0904; esta disolución en el cátodo está favorecida por la aleación del hidrógeno catódico con el hierro, lo cual comunica a éste, como antes hemos dicho, un potencial mucho más negativo, y, por tanto, facilita el ataque del mismo por el electrólito. La hipótesis de la emisión de iones monovalentes, que explica el caso análogo del cobre, explicaría las diferencias observadas para grandes frecuencias entre la cantidad de hierro disuelto según la pérdida de peso de los electrodos y la encontrada en el electrólito por manganimetría. Sin embargo, como estas diferencias están muy próximas al error posible de la determinación manganimétrica, y como esta hipótesis no explicará la pérdida de peso del cátodo, creemos más probable la primera explicación.

Con corriente alterna se obtienen rendimientos muy elevados. A esta densidad no llegan a pasivarse los electrodos, por lo cual se han dejado de estudiar las frecuencias bajas.

Se hicieron las siguientes determinaciones:

SO_4H_2-0,1 *n*- Densidad de corriente, 4 amp. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.
34	1,091	0,0457	0,0438
230	1,122	0,0414	0,0408
715	1,001	0,0465	0,0409
1245	0,996	0,0424	0,0371

Con la frecuencia 34 se obtuvieron rendimientos mayores en una determinación hecha con electrodos nuevos, lo cual confirma nuestra suposición de que el exceso sobre la unidad del rendimiento debe atribuírse a la disolución espontánea de los electrodos, pues éstos se disuelven más difícilmente cuando han sido preparados mediante una electrólisis con corriente alterna.

Empleando una densidad de 10 amp. por dcm² en un electrólito agitado, no hemos conseguido pasivar los electrodos; sin agitar, el pasivado aparece a los dos o tres minutos, lo cual debe atribuírse a que en este último caso alrededor del ánodo se establece una concentración muy pequeña de los iones $H^{\cdot}$, lo cual facilita la aparición del pasivado, pues es sabido que este fenómeno no tiene lugar en electrólitos de reacción suficientemente ácida. En el cuadro siguiente exponemos los resultados obtenidos, con los cuáles se ha construído la curva de la figura 5.

SO_4H_2-0,1 *n*- Densidad de corriente, 10 amp. p. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.
0,5	1,023	0,0515	0,0463
4	1,013	0,0455	0,0405
31	0,912	0,0403	0,0323
92	0,841	0,0425	0,0314
234	0,792	0,0421	0,0293
1014	0,790	0,0412	0,0286

Con la densidad de 25 amperios por dcm² fueron hechas las determinaciones del cuadro siguiente:

SO_4H_2-0,1 *n*- Densidad de corriente, 25 amp. p. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.	Ion ferroso por manganimetría.	Relación $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$
1	0,246	0,0966	0,0209	0,01867	0,1067
2	0,470	0,0971	0,0401	0,03668	0,0853
3	0,784	0,1014	0,0702	0,06783	0,0337
4	0,883	0,1004	0,0779	0,07696	0,0121
5	0,913	0,0967	0,0776	0,07746	0,0017
8	0,915	0,0987	0,0794		
10,5	0,936	0,0897	0,0738		
16	0,903	0,0967	0,0688		
88	0,675	0,0958	0,0568		
143	0,561	0,0973	0,0480		
467	0,444	0,01007	0,0393		
1026	0,420	0,0985	0,0364		
3027	0,415	0,0991	0,0362		
8715	0,397	0,0892	0,0311		

La curva obtenida presenta una marcha paralela a la determinada sin agitar, conservándose siempre superior a ella.

En el cuadro siguiente consignamos los resultados obtenidos con la densidad de 50 amperios por dcm².

SO_4H_2-0,1 *n*- Densidad de corriente, 50 amp. p. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.
2	0,232	0,0980	0,0200
5	0,612	0,0956	0,0514
7	0,731	0,0968	0,0622
10	0,793	0,1055	0,0735
14,5	0,799	0,0927	0,0651
32	0,772	0,0910	0,0617
91	0,595	0,0960	0,0502
234	0,468	0,1056	0,0434
799	0,337	0,1011	0,0296
1245	0,303	0,0998	0,0266

Para operar con densidades superiores hemos tenido que recurrir a electrodos de alambre de hierro, pues la

lámina de este metal no permite medir con suficiente exactitud la superficie. En efecto, no siendo conveniente para el buen funcionamiento del conmutador el empleo de intensidades superiores a medio amperio, para obtener la densidad de corriente de 150 amperios precisa una superficie de 0,33 cm², imposible de medir en una lámina metálica, pero muy fácil en un alambre de pequeño diámetro, pues éste es fácil de determinar y su longitud también. Nos hemos servido de un alambre de hierro dulce de 0,6 mm. de diámetro. Hemos obtenido los siguientes resultados:

SO_4H_2 -0,1 *n*- Densidad de corriente, 150 amp. p. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.
6	0,152	0,1004	0,0134
32	0,318	0,0883	0,0247
50	0,392	0,0905	0,0312
143	0,609	0,0939	0,0503
228	0,682	0,0990	0,0593
450	0,617	0,0841	0,0456
689	0,564	0,0840	0,0416
1272	0,490	0,0706	0,0339
2544	0,380	0,0802	0,0268

Esta curva presenta un máximo para la frecuencia 250 y se mantiene superior a la correspondiente de 50 amperios, de lo cual no puede deducirse que el rendimiento para frecuencias elevadas crezca con éstas, pues la forma de los electrodos es distinta, y, por tanto, diferente la agitación del electrólito que rodea a los electrodos.

En resumen, podemos decir que el rendimiento disminuye cuando crece la densidad de corriente o la frecuencia. Esto último sólo es cierto cuando las curvas que representan el rendimiento en función de la frecuencia no presentan máximo; cuando lo presentan, sólo puede afirmarse para la porción de la curva correspondiente a las fre-

cuencias superiores a la que coincide con el rendimiento máximo. Éste tiene lugar para frecuencias tanto más elevadas cuanto mayor es la densidad de corriente. Al crecer la frecuencia, la curva tiende a desarrollarse paralelamente al eje de éstas.

Acido sulfúrico 0,01 normal y electrodos de hierro.— Fueron hechas las tres series de determinaciones que exponemos a continuación. Para evitar en el curso de la electrólisis una variación notable de la concentración del electrólito se empleó una concentración de corriente de 0,7 amperios litro, menor que en las determinaciones con ácido sulfúrico 0,1 normal.

Debido a la poca conductibilidad de las soluciones 0,01 normales de ácido sulfúrico, se calentaba el electrólito, especialmente con las densidades de corriente elevadas; para evitarlo en parte, se enfriaba exteriormente el vaso electrolítico y se terminaba cada determinación en cinco o siete minutos.

SO_4H_2 -0,01 *n*- Densidad de corriente, 4 amp. p. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.
32	0,6310	0,0386	0,0214
136	0,4104	0,0400	0,0146
235	0,3280	0,0399	0,0115
715	0,2449	0,0409	0,0088
1007	0,2192	0,0457	0,0088

SO_4H_2 -0,01 *n*- Densidad de corriente, 10 amp. p. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.	Ion ferroso por manganimetría.	Relación $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$
1	0,479	0,0428	0,0187		
2	0,664	0,0403	0,0235	0,02227	0,0305
4	0,878	0,0420	0,0324	0,03178	0,0147
6	0,892	0,0416	0,0326	0,03178	0,0197
15	0,787	0,0370	0,0256		
43	0,667	0,0389	0,0228		
92	0,542	0,0386	0,0184		
250	0,415	0,0392	0,0143		
750	0,232	0,0362	0,0074		
1245	0,198	0,0431	0,0075		
2438	0,129	0,0412	0,0047		

La curva obtenida es descendente hasta su extremo. Es siempre inferior a la obtenida con la misma densidad y SO_4H_2 0,1 *n*-, y se distingue también de aquélla por no tener ninguna porción paralela al eje de las frecuencias. Presenta además un máximo que no tiene aquélla, lo cual indica que el pasivado es mucho más fácil en una solución 0,01 *n* que en la solución 0,1 *n*, conforme es sabido.

SO_4H_2-0,01 *n*- Densidad de corriente, 40 amp. dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.
7	0,589	0,0948	0,0491
10,5	0,724	0,0366	0,0233
23	0,792	0,0398	0,0277
140	0,664	0,0418	0,0244
238	0,552	0,0412	0,0200
715	0,366	0,0476	0,0153
2438	0,213	0,0422	0,0079
5000	0,123	0,0594	0,0064

La resistencia del electrólito impide operar con densidades mayores.

De estas tres series de determinaciones se deduce que

en el ácido sulfúrico 0,01 normal la disolución del hierro se verifica de un modo análogo al que hemos determinado para el cobre. Las curvas rendimiento frecuencia presentan un máximo y se acercan al eje de las frecuencias, sin que para frecuencias relativamente grandes el rendimiento sea independiente de aquélla. El rendimiento crece con la densidad de corriente y sobre los electrodos aparece hierro pulverulento en proporción mucho mayor que en $SO_4 H_2$ 0,1 *n*; pero insignificante con respecto al que hemos observado para el cobre. Los rendimientos obtenidos son siempre inferiores a los observados con $SO_4 H_2$ -0,1 *n*-.

Determinaciones con hierro electrolítico.—Para saber hasta qué punto nos era permitido emplear en nuestras determinaciones hierro dulce comercial en sustitución del hierro purísimo, difícil de adquirir en las circunstancias actuales, hemos preparado hierro electrolítico, precipitándolo sobre una lámina delgada de cobre hasta conseguir el espesor de un milímetro; escogimos una plancha de cobre porque con su color nos permitía conocer el momento en que todo el hierro electrolítico estaba disuelto. Para obtener hierro con la menor cantidad posible de hidrógeno sin recurrir a densidades de corriente extremadamente pequeñas, que hacen la operación interminable, dimos preferencia al procedimiento de S. Maximowitsch (60), que consiste en el empleo de un electrólito formado por una solución acuosa al 20 por 100 de $SO_4 Fe$, 7 $H_2 O$ y 5 por 100 de $SO_4 Mg$, 7 $H_2 O$ acidulada con 3,33 gramos de bicarbonato sódico por litro. Como ánodo sirvió una lámina de hierro dulce y en el cátodo se empleó una densidad comprendida entre 0,1 y 0,2 amp. por dcm^2. La electrólisis duró unos veinte días, sin interrupción, obteniendo un hierro de superficie unida, brillante, blanca como la plata y muy duro. Sobre la pureza del hierro electrolítico pueden consultarse los trabajos de H. Verwers (61) y de A. Classen (62).

Los resultados obtenidos coinciden con las determinaciones hechas con hierro dulce comercial. Pudimos observar que el ácido sulfúrico 0,1 normal no le ataca espontáneamente, lo cual atribuímos a su extraordinaria pureza. Las siguientes determinaciones fueron hechas con una densidad de 25 amp. por dcm² y ácido sulfúrico 0,1 normal.

SO_4H_2 - 0,1 *n* - Densidad de corriente, 25 amp. por dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.	Ion ferroso por manganimetría.	Relación $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$
2	0,4988	0,0972	0,0426	0,03966	0,0405
4	0,7818	0,09[illegible]8	0,0658	0,06283	0,0310
8	0,8985	0,0955	0,0754	0,07397	0,0150
15,5	0,8724	0,0987	0,0755	—	—
67	0,6927	0,0907	0,0552	0,05535	0,0016
228	0,5411	0.0999	0,0475	0,04838	0,0[illegible]88
715	0,4709	0,1020	0,0422	0,04224	0,00048

Influencia de la temperatura.—Las determinaciones se hicieron del mismo modo que en el caso del cobre. Se empleó ácido sulfúrico 0,1 normal y una densidad de 25 amperios por dcm². La temperatura a que se verificó la electrólisis fué de 50° c. Para evitar en lo posible el ataque espontáneo de los electrodos se emplearon los de hierro electrolítico.

En el cuadro siguiente van anotados los resultados, de los cuales se deduce que el rendimiento es mucho mayor a 50° que a los 12-15° en que se verificaron las determinaciones anteriores. La curva no presenta ningún máximo y tiende a desarrollarse paralelamente al eje de las frecuencias mucho antes que las obtenidas a más bajas temperaturas.

SO_4H_2 -0,1 *n*- Temperatura, 50°. Densidad de corriente, 40 amp. por dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	*Cu* precipitado en el coulombímetro.	*Fe* disuelto en los electrodos.
0,2	1,0148	0,0960	0,0856
90	0,7152	0,0958	0,0602
240	0,6823	0,0966	0,0580
715	0,6444	0,1019	0,0576

Tiempo necesario para el pasivado.—Sabido es que los fenómenos del pasivado son irreproducibles y que el tiempo necesario para que un electrodo, en el curso de una electrólisis, adquiera el estado pasivo, depende de casi todos los factores que intervienen en aquélla. En muchos casos el pasivado se establece en un tiempo tan corto que es imposible de apreciar directamente, por lo cual hay que recurrir al oscilógrafo, aparato que, por su precio y complicación, sólo puede ser patrimonio de algunos laboratorios privilegiados. El estudio del rendimiento de la electrólisis con corriente alterna nos proporciona un medio de determinar el tiempo que tarda un electrodo en pasivarse, con la ventaja de que los resultados obtenidos podrán referirse a un estado bien determinado y reproducible de la superficie del electrodo, puesto que la corriente alterna, disolviendo la superficie, la renueva constantemente.

El pasivado anódico es un fenómeno que cesa con la corriente que lo produce. Cuando la electrólisis con corriente alterna se verifica de manera que los electrodos no puedan pasivarse, la curva rendimiento-frecuencia no presenta ningún máximo y es descendente en toda su longitud. Así son las curvas obtenidas a temperaturas elevadas o con densidades pequeñas. Con corriente continua, un electrodo pasivado no se disuelve, pero sí antes de pasivarse. Si la corriente es alterna, con una frecuencia suficientemente baja para que la duración de cada semiperiodo sea superior a lo

que tarda en pasivarse el electrodo, cada semiperíodo anódico se descompondrá en dos partes, en la primera de las cuales el electrodo se disolverá, mientras que en la segunda, por estar ya pasivado, no habrá disolución. Siendo constante el tiempo que el electrodo emplea en pasivarse, al ir disminuyendo la duración de cada semiperíodo, o lo que es lo mismo, al aumentar la frecuencia, aumentará también la relación entre el tiempo durante el cual hay disolución del electrodo y el tiempo en que éste está pasivado; la cantidad de hierro disuelta será cada vez mayor, y, por tanto, el rendimiento irá creciendo con la frecuencia. Cuando la duración del semiperíodo anódico sea inferior al tiempo necesario para que en el ánodo aparezcan los fenómenos del pasivado, el rendimiento, según antes hemos dicho, disminuirá al crecer la frecuencia. Por tanto, la curva rendimiento-frecuencia presentará un máximo que coincidirá con la frecuencia cuya duración del semiperíodo anódico sea igual al tiempo invertido en el pasivado. Un estudio sistemático de esta variable no lo hemos encontrado ni creemos que se haya hecho, por las dificultades que presenta el empleo del oscilógrafo.

Nosotros no nos hemos propuesto más que determinar hasta qué punto el empleo de la corriente alterna puede resolver esta cuestión, pues un estudio sistemático con distintos electrólitos, temperaturas y densidades de corriente, exige mucho tiempo y su importancia no permite desarrollarlo someramente.

Como el pasivado se inicia en un punto del electrodo y va extendiéndose con cierta lentitud, conviene, para obtener máximos fácilmente reconocibles, el empleo de electrodos de pequeña superficie. En las siguientes determinaciones hemos empleado alambre de hierro dulce de 0,6 milímetros de diámetro y cuya longitud no pasaba de 3 centímetros. El electrólito estaba constituído por una solución 0,1 normal de ácido sulfúrico a la temperatura ambiente de 18° c.

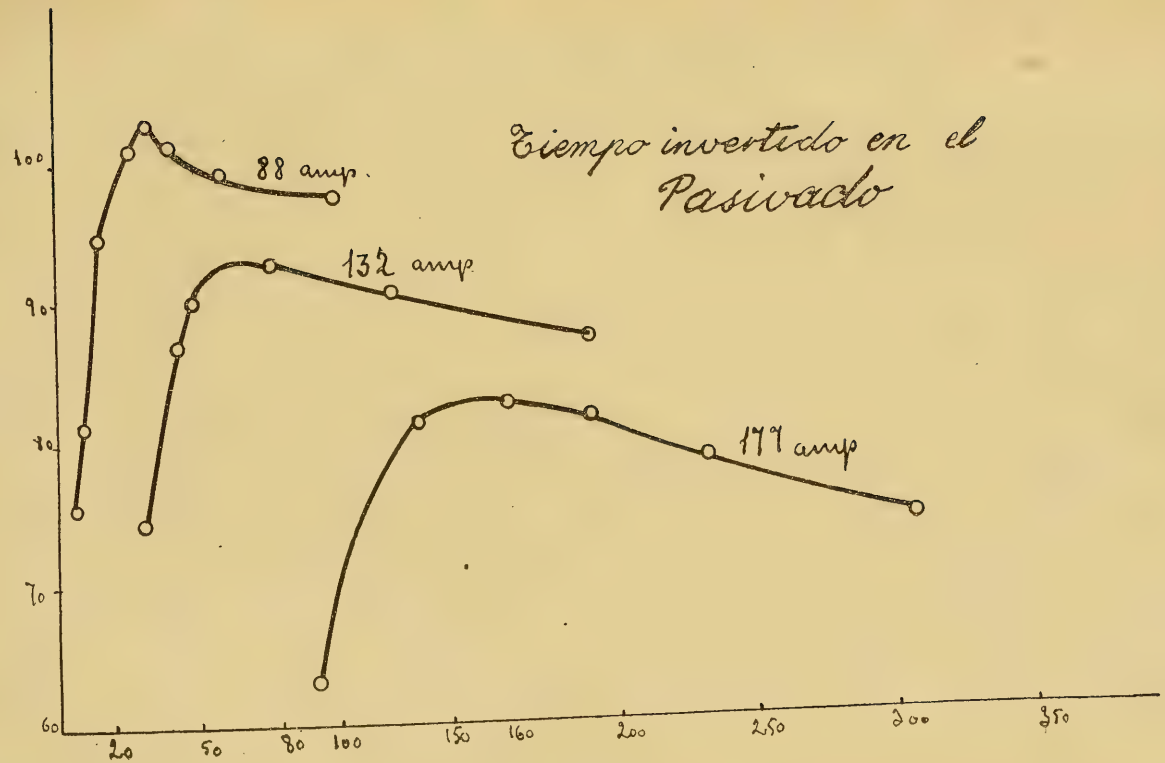

Tiempo invertido en el
Pasivado
88 amp.
132 amp.
177 amp
100
90
80
70
60
20
50
80
100
150
160
200
250
300
350

Figura 6

Densidad de corriente, 88 amp. por dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	Frecuencia.	Rendimiento.
7	0,7563	34	1,0261
10	0,8123	41	1.0145
15	0,9446	59	0,9924
27	1,0117	100	0,9756

Densidad de corriente, 32 amp. por dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	Frecuencia.	Rendimiento.
31	0,7460	77	0,9282
44	0,8693	121	0,9045
48	0,9019	190	0,8753

Densidad de corriente, 177 amp. por dcm².

Frecuencia.	Rendimiento.	Frecuencia.	Rendimiento.
92	0,6399	190	0,8195
128	0,8152	232	0,7887
160	0,8217	306	0,7456

Con densidades mayores no hemos podido obtener números concordantes.

En la figura 6.ª hemos representado las curvas obtenidas con los datos anteriores. En ella puede verse que también para altas densidades el rendimiento disminuye al crecer la densidad de corriente. La posición de los máximos nos da para el tiempo invertido en el pasivado los siguientes valores:

Densidad de corriente, 88 amp. por dcm².: $\frac{60}{35} = 1,71$ segundos.

Densidad de corriente, 132 amp. por dcm².: $\frac{60}{65} = 0,923$ segundos.

» » » 177 » » » $\frac{60}{160} = 0,375$ »

Sensiblemente el tiempo necesario para que un electrodo adquiera el estado pasivo está en razón inversa de la densidad de corriente.

VI

Electrodos de aluminio.

Las numerosas tentativas hechas para precipitar electrolíticamente al aluminio de sus soluciones acuosas han conducido siempre al fracaso. En la copiosa bibliografía que sobre este asunto existe únicamente han señalado resultados positivos S. A. Tucker y E. G. Thomssen (63). Estos autores empleaban como electrólito una pasta acuosa de cloruro de aluminio a la temperatura de 30–40° c. y un cátodo de alambre de latón girando a 15.000-20.000 revoluciones por minuto, con una densidad de 200 amperios por dcm^2. Sobre este cátodo, con rendimiento inapreciable, se formaba una capa extremadamente tenue de un metal de aspecto parecido al del aluminio. Disolviéndolo en una solución de potasa cáustica y repitiendo la operación muchas veces, llegaron a demostrar la presencia del aluminio en aquella solución. Estos resultados, discutidos todavía, prueban la imposibilidad de que en una solución acuosa, más o menos diluída, de cloruro de aluminio, pueda precipitarse este metal con rendimiento apreciable.

Si la disolución anódica del aluminio es cuantitativa y su precipitación catódica imposible, el rendimiento de la disolución con corriente alterna deberá mantenerse igual a la unidad por grande que sea la frecuencia.

Sin embargo, nosotros hemos podido demostrar que, siendo mayor que cuantitativa la disolución del aluminio, el rendimiento con corriente alterna es ya insignificante para 20.000 conmutaciones por minuto, lo cual obliga a admitir que la disolución del aluminio en el ánodo no es un fenómeno instantáneo, sino que va acompañado de una resistencia muy notable.

El estudio de la disolución del aluminio con corriente alterna ofrece además interés porque hasta ahora no existe la menor indicación sobre este tema, aun cuando se haya estudiado extensamente la propiedad que presenta aquel metal, en algunas soluciones, de enderezar la corriente alterna.

En ácido sulfúrico 0,1 normal se tropieza con la dificultad del pasivado físico, que aparece en los dos electrodos cuando se emplea corriente alterna y aumenta la resistencia del circuito hasta hacer imposible el establecimiento de densidades de corriente relativamente pequeñas. Además, la disolución anódica no es cuantitativa, porque, como ha probado Lecher (64), en el ánodo se desprende oxígeno acompañado de algo de hidrógeno. Por estas razones hemos recurrido al empleo como electrólito de una solución 0,1 normal de ácido clorhídrico.

El aluminio ya es atacado sensiblemente con formación de burbujas gaseosas por el ácido clorhídrico 0,1 normal. Sin embargo, en los cinco minutos que duraba cada determinación, la disolución por cm^2 de superficie no llegaba a una décima de milígramo, lo cual, a la densidad de 4 amperios por dcm^2, podría ocasionar en el rendimiento, como error máximo, el 5 por 100. Con corriente continua, el cátodo apenas es atacado, lo cual debe atribuirse a la disminución de concentración del electrólito alrededor del cátodo, producida por el transporte de los iones. En cambio la disolución del ánodo se verifica con un rendimiento mayor que el teórico; así hemos hallado para el rendimiento en dos determinaciones los números 1,23 y 1,20. Estas diferencias no pueden ser atribuídas al ataque espontáneo de los electrodos, pues ya hemos visto que éste es insignificante, y además alrededor del ánodo hay también disminución de la concentración del electrólito. Como el aluminio es fuertemente atacado por las soluciones de su cloruro (65), es natural atribuir a éste la causa de aquel exceso

de rendimiento. En efecto, con corriente alterna de baja frecuencia puede llegarse a obtener el rendimiento 1,3, porque entonces el cloruro de aluminio se forma en ambos electrodos. Franz Fischer (66) dice que cuando el aluminio actúa de ánodo en una solución de ácido clorhídrico, se produce un desprendimiento de hidrógeno que atribuye a la acción del aluminio sobre el cloruro del mismo metal, con formación de un cloruro básico.

Los resultados obtenidos con corriente alterna son en extremo discordantes. Dos determinaciones, hechas aparentemente en condiciones idénticas, dan rendimientos que pueden diferir en un 10 por 100. Influye sobre todo el estado superficial del electrodo, que varía a cada determinación sin causa aparente. La superficie atacada puede presentar aspectos muy distintos; a veces tiene una estructura casi cristalina; por el contrario, en otros casos aparece una superficie aterciopelada, casi blanca en unos casos y gris azulada en otros. Influyen mucho en estos fenómenos la densidad de corriente y la frecuencia; sin embargo, operando en las mismas circunstancias, el aspecto de los electrodos varía con el tiempo que dure el ataque. Para obtener una intensidad determinada, precisa un voltaje variable en el curso de la electrólisis con el estado superficial. En el cuadro siguiente veremos los resultados obtenidos con la densidad de 4 amperios por dcm^2.

Frecuencia.	Rendimiento.	Frecuencia.	Rendimiento.
0	1,231	75	1,281
0,2	1,282	450	1,303
0,5	1,290	2.332	0,894
1	1,300	3.264	0,639
10	1,281	7.950	0,225
17	1,287	21.200	0,274

El voltaje, que con corriente continua era de 2,4 voltios a la frecuencia de 21.200, se elevó a 5,4. Sin embargo, el

aumento del voltaje no determina la disminución del rendimiento, porque, con electrodos nuevos, a la frecuencia de 8.000 conmutaciones se necesitaban 9,6 voltios, y el rendimiento fué 0,656, mucho mayor que el anotado en el cuadro anterior, que fué obtenido con sólo 5 voltios.

Con la densidad de dos amperios por dcm^2 hemos obtenido resultados más concordantes, que pueden verse en el cuadro siguiente:

Frecuencia.	Rendimiento.	Frecuencia.	Rendimiento.
180	1,368	1.462	0,877
544	1,047	5 079	0,848 y 0,785
901	0,898	20.088	0,222

El voltaje empleado varía desde 5 voltios para la frecuencia 180 a unos 7-7,5 para 5.079 conmutaciones.

Vista la imposibilidad de obtener resultados reproducibles, que atribuímos a la formación de hidróxido de aluminio o de cloruro básico, que comunican al electrodo el color blanco de que antes hablábamos, hemos hecho una serie de determinaciones con hidróxido sódico 0,1 normal.

A circuito abierto los electrodos son ya atacados visiblemente por el electrólito con desprendimiento de hidrógeno. A la densidad de cuatro amperios por dcm^2, con corriente continua, el ánodo se disolvió con rendimiento de 1.116; el exceso sobre la unidad debe atribuírse al ataque espontáneo.

El cátodo también se ha disuelto en una proporción que en el ánodo representaría el rendimiento 0,421, número mayor que el exceso de rendimiento anódico, fácil de explicar porque en el cátodo, por el transporte de iones, aumenta la concentración del electrólito y, por tanto, la velocidad del ataque del electrodo.

Con la densidad de 10 amperios por dcm^2 hay ya pasivado y en el ánodo se desprende oxígeno; efectivamente,

el rendimiento de la disolución en el ánodo ha sido 0,63, siendo preciso, en los primeros momentos de la electrólisis, aumentar el voltaje para vencer el pasivado del ánodo. Empleando otros electrodos, con corriente alterna de baja frecuencia, puede observarse que es enderezada variando la intensidad según el sentido de la corriente. Con corriente de frecuencia un poco elevada, las diferencias fueron anulándose a medida que desaparecía el pasivado de la operación anterior con corriente continua. A los 10 m. de electrólisis se obtuvo ya una corriente simétrica.

El siguiente cuadro resume los resultados hallados:

Frecuencia.	Rendimiento.	Frecuencia.	Rendimiento.
23	1,145	2.570	1,009
140	1,106	11.664	0,982
775	1,065	15.600	0,951

Por tanto, también en este caso el rendimiento disminuye al crecer la frecuencia.

VII

Discusiones teóricas.

El cobre en las disoluciones de cianuros alcalinos.—Para formar juicio sobre la exactitud de la teoría expuesta por Max le Blanc y K. Schick para explicar la disolución de los electrodos de cobre en las soluciones de cianuro potásico mediante la corriente alterna, hemos intentado desarrollarla algébricamente y deducir el rendimiento en función de la frecuencia. La fórmula hallada no sólo prevè la relación entre estas dos variables determinada experimentalmente, sino que también explica la influencia de la composición del electrólito, de la densidad de corriente y de la temperatura.

Según dichos autores, en el semiperíodo anódico hay emisión directa de iones $Cu^{\cdot}$, los cuales se alejan del ánodo y se combinan con el cianuro potásico formando un ion complejo, del cual no puede precipitar el cobre catódicamente. La velocidad con que se forman estos iones complejos va disminuyendo a medida que disminuye la concentración de los iones $Cu^{\cdot}$, es decir, a medida que éstos se alejan del electrodo. Al llegar el semiperíodo catódico, no todos los iones cuprosos que en aquel momento subsisten precipitarán en el cátodo, porque para llegar a éste necesitan un cierto tiempo, durante el cual su combinación con el cianuro potásico va progresando.

El cálculo del rendimiento de la disolución se reducirá, por tanto, a determinar la relación entre el número de iones que una vez emitidos permanecen sin reaccionar durante todo el tiempo que emplean en volver al cátodo y el número total de iones emitidos.

Prescindamos de la difusión de los iones, por ser pequeña comparada con el movimiento de los mismos producido por los fenómenos de transporte, y admitamos que el ion complejo se forma por la reacción:

$$Cu^{\cdot} + 2\,Cy' = Cy_2\,Cu'.$$

Sea x la disminución de concentración de los iones $Cu^{\cdot}$ al tiempo t. La velocidad de reacción será:

$$\frac{dx}{dt} = K_1\,([Cu^{\cdot}] - x)\,([Cy'] - x)^2 - K_2\,([Cy_2\,Cu'] + x). \quad (1)$$

Dada la complejidad del complejo cuproso, se podrá poner $K_2 = 0$, y teniendo en cuenta que se opera con concentraciones elevadas de cianuro potásico, donde $Cy^{\cdot}$ = constante, se tendrá:

$$\frac{dx}{dt} = K\,([Cu^{\cdot}] - x).$$

$[Cu^{\cdot}]$ representa la concentración del ion cuproso al empezar la reacción, es decir, la concentración con que es emitido. La integración de esta ecuación diferencial nos permitirá determinar la pérdida de concentración de una capa de iones al cabo de un cierto tiempo. Separando variables e integrando, resulta:

$$-1\,([Cu^{\cdot}] - x) = Kt + \text{const.}$$

y como para $x = 0$, $t = 0$: const. $= [Cu^{\cdot}]$; luego

$$1\,\frac{[Cu^{\cdot}]}{[Cu^{\cdot}] - x} = Kt,$$

de donde:

$$x = [Cu^{\cdot}] - \frac{[Cu^{\cdot}]}{e^{Kt}}.$$

Al final del período anódico una capa de iones emitida t segundos antes tendrá una concentración de iones cuprosos que vendrá dada por la expresión:

$$[Cu^{\cdot}]_t = [Cu^{\cdot}] - x = \frac{[Cu^{\cdot}]}{e^{Kt}},$$

y como esta capa empleará el mismo tiempo en alejarse del electrodo durante el semiperíodo anódico que en precipitarse sobre el mismo durante el semiperíodo catódico, cuando llegue al cátodo al cabo del tiempo $2\,t$, tendrá la concentración:

$$[Cu^{\cdot}]_{2t} = \frac{[Cu^{\cdot}]}{e^{2Kt}},$$

y todos los iones $Cu^{\cdot}$ contenidos en esta capa serán descargados, volviendo el cobre al estado metálico.

Sumando el cobre precipitado de cada una de las capas emitidas desde el tiempo cero al tiempo θ que dura el semiperíodo anódico, tendremos la cantidad total de cobre que ha vuelto a precipitar y que llamaremos A. Si las capas se mueven con la velocidad a, la cantidad de cobre precipitada en la unidad de tiempo sobre la unidad de superficie del electrodo será $a\,[Cu^{\cdot}]_{2t}$. Por tanto, tendremos:

$$A = \int_0^{\theta} a\,[Cu^{\cdot}]_{2t}\,dt = \int_0^{\theta} \frac{[Cu^{\cdot}]\,a}{e^{2Kt}}\,dt = \frac{[Cu^{\cdot}]\,a}{2\,K}\,(1 - e^{-2K\theta}).$$

El rendimiento de la electrólisis es la relación entre el

cobre que en cada período ha entrado a formar parte del ion complejo y la cantidad de cobre emitida en el período anódico. Según la ley de Faraday, esta última será:

$$\frac{\delta\,\theta}{96540}$$

iones gramo por unidad de superficie, siendo δ la densidad de corriente.

La cantidad de cobre que ha entrado en el complejo será igual a la diferencia entre el cobre disuelto y el precipitado, o sea:

$$\frac{\delta\,\theta}{96540} = A.$$

Por tanto, el rendimiento será:

$$\rho = \frac{\dfrac{\delta\,\theta}{96540} - A}{\dfrac{\delta\,\theta}{96540}} = \frac{\dfrac{\delta\,\theta}{96540} - \dfrac{[Cu^{\cdot}]\,a}{2\,K}\left(1 - e^{-2K\,\theta}\right)}{\dfrac{\delta\,\theta}{96540}}.$$

El valor de $[Cu^{\cdot}]$ podrá hallarse teniendo en cuenta que en la unidad de tiempo el electrodo emite $\dfrac{\delta}{96540}$ iones-gramo, y como éstos se apartan con la velocidad a, su concentración será

$$[Cu^{\cdot}] = \frac{\delta}{a \times 96540}.$$

Sustituyendo este valor en la ecuación anterior, hallaremos fácilmente:

$$\rho = 1 - \frac{1}{2K\theta}(1 - e^{-2K\theta}),$$

y recordando que la frecuencia de la corriente representa el número de conmutaciones en la unidad de tiempo, es decir, que $\theta = \frac{1}{\varphi}$, podremos hallar

$$\rho = 1 - \frac{\varphi}{2K}\left(1 - e^{-\frac{2K}{X}}\right). \qquad (2)$$

Las curvas representativas de esta función para valores de K comprendidos entre 100000 y 1000 presentan una marcha absolutamente análoga a las obtenidas por Max le Blanc y K. Schick. Por tanto, la relación entre la frecuencia y el rendimiento queda perfectamente explicada.

Recordemos que el valor de K es

$$K = k_1([Cy'] - x)$$

K crece con la temperatura, puesto que con ella crece la velocidad de la rección (1), y, por tanto, k_1. Según la ecuación (2), el valor de ρ es tanto más grande cuanto mayor es K, luego el rendimiento debe aumentar con la temperatura, conforme prueban las determinaciones experimentales.

Creciendo K con la concentración de los iones Cy', e rendimiento ha de crecer con la concentración del cianuro potásico. También esta consecuencia está en absoluta conformidad con la experiencia.

Unicamente queda por explicar la influencia de la densidad de corriente que no interviene en la ecuación (2).

El desarrollo de esta teoría ha sido hecho en el supues-

to de que la agitación y la difusión del electrólito eran nulas. Sin embargo, el hidrógeno desprendido en los electrodos agita el electrólito, tanto más enérgicamente cuanto mayor sea la cantidad de gas desprendido en la unidad de superficie, es decir, cuanto mayor sea la densidad de corriente. La agitación, alejando los iones del electrodo, dificulta su precipitación catódica, y, por tanto, aumenta el rendimiento. De aquí el aumento del rendimiento producido por la elevación de la densidad de corriente.

Quedan así explicadas las relaciones entre todos los factores que intervienen en esta electrólisis y el rendimiento de la misma, y a la vez demostrada la teoría de Max le Blank y K. Schick.

La hipótesis de una precipitación del cobre, una vez formado el complejo, es inadmisible, por las razones de orden experimental que hemos dado en las páginas anteriores.

Según A. Brochet y J. Petit (5), el níquel en las soluciones cianuradas no precipita catódicamente, ni cuando el electrólito está saturado de este metal, y, sin embargo, el rendimiento con corriente alterna es muchísimo menor que en el cobre, el cual, en aquellas circunstancias, precipita casi cuantitativamente. Además, con corriente continua es posible precipitar el cobre de sus soluciones cianuradas sin necesidad de destruir anódicamente el exceso de cianuro, pues así lo han demostrado los trabajos de F. Spitzer (67), A. Fischer (68) y F. Foerster y A. Brunner (69). Para ello basta operar a una temperatura elevada. Por tanto, si al electrolizar con corriente alterna el cobre precipitase del complejo, toda elevación de temperatura, facilitando esta precipitación, haría disminuir el rendimiento, lo cual está en contradicción con los hechos experimentales.

La teoría de Max le Blanc y K. Schick contradice abiertamente los trabajos de F. Haber (70), pues aquellos autores admiten la formación primaria de los cationes, mientras

F. Haber sostiene que, al menos en el caso en que se forman iones complejos, la disolución del ánodo es debida al ataque del mismo por el producto de la descarga de los aniones. Siguiendo esta hipótesis, los fenómenos de la electrólisis con corriente alterna sólo pueden explicarse suponiendo limitada la velocidad con que los iones descargados reaccionan con el electrodo, de suerte que, al llegar el semiperíodo catódico, una parte de la corriente se emplea en volver al estado de anión el producto de su descarga anódica; lo cual se verifica a expensas de una disminución de la disolución del electrodo, y, por tanto, del rendimiento. Fácilmente se comprende que éste decrecerá, tendiendo a anularse, a medida que aumenta la frecuencia. Siguiendo un procedimiento análogo al que hemos empleado para la hipótesis de Max le Blanc y K. Schick, obtuvimos, en el supuesto de Haber, una relación entre el rendimiento y la frecuencia enteramente igual a la determinada anteriormente. Sin embargo, queda sin explicación posible la influencia en el rendimiento de la densidad de corriente, puesto que la agitación del electrólito no puede hacer variar la concentración o difusión en el electrodo de los aniones descargados. Tampoco se halla una explicación satisfactoria para la influencia de la composición del electrólito.

El cobre y el hierro en disoluciones de ácido sulfúrico.— En la electrólisis con corriente alterna de una solución de ácido sulfúrico y electrodos de hierro o cobre, es perfectamente posible la precipitación de estos metales en el semiperíodo catódico.

La precipitación catódica del cobre es cuantitativa aun en soluciones fuertemente ácidas, mientras la concentración de la sal de cobre no sea muy pequeña. En este caso, junto con el metal, precipita el hidrógeno y da lugar a un depósito pulverulento, lo cual tiene lugar para densidades de corriente tanto más bajas cuanto menor es la concentración

del cobre en el electrólito. En las sales de hierro la precipitación del hidrógeno es ya sensible para electrólitos prácticamente neutros y densidades de corriente muy pequeñas, lo cual debe atribuirse a la proximidad de las tensiones de descomposición de los iones $Fe^{\cdot\cdot}$ y $H^{\cdot}$.

Una teoría de la electrólisis con corriente alterna, aplicable en este y otros casos, puede resumirse de la siguiente manera: durante semiperíodo anódico el cobre se disuelve cuantitatívamente con arreglo a la ley de Faraday. Esta disolución puede verificarse con emisión directa de los iones $Cu^{\cdot\cdot}$ o por reacción con el electrodo de los iones $SO_4^{\cdot\cdot}$ descargados, sin que ello influya en el desarrollo de esta teoría. El sulfato de cobre formado se difunde en el electrólito, en parte, por el movimiento de los iones $Cu^{\cdot\cdot}$, producido por la corriente, y también por agitación. Cuando llega el semiperíodo catódico, el cobre que no se ha alejado mucho del electrodo precipitará nuevamente. Una parte de él, tanto más grande cuanto más largo haya sido el semiperíodo anódico, se habrá difundido lejos del electrodo, y en su lugar, durante el semiperíodo catódico, precipitará hidrógeno. Cuanto menor sea la frecuencia mayor será el tiempo de que dispone el sulfato cúprico formado en el período anódico para difundirse, y, por tanto, siendo menor la cantidad de cobre precipitado en el semiperíodo catódico, el rendimiento será mayor. Tenemos así explicada la forma general de las curvas rendimiento-frecuencia para frecuencias relativamente bajas.

En las curvas obtenidas con el hierro, se ve claramente que el rendimiento tiende a un valor constante e independiente de la frecuencia, cuando ésta es suficientemente elevada. El límite inferior a que tiende el rendimiento es muy grande en algunos casos. Así, en las soluciones 0,1 normales de ácido sulfúrico, con 10 amperios por decímetro cuadrado, se obtiene el rendimiento constante de 0,79 para frecuencias superiores a 240 conmutaciones por minuto, y

con la densidad de 4 amperios; el rendimiento es cuantitativo todavía a 1.000 conmutaciones por minuto. En el cobre aparecen también límites inferiores para el rendimiento, pero son menos sensibles, porque éste puede descender hasta 0,02 a 0,05. En la teoría que acabamos de exponer, la existencia de estos límites inferiores del rendimiento tiene una explicación fácil de comprender. Alrededor de los electrodos se forma, aun en electrólitos enérgicamente agitados, una capa de sulfato de hierro o de cobre de concentración constante. La existencia de esta capa ha sido demostrada en el estudio de la polarización de concentración (véase F. Foerster (29), pág. 241). Mientras la frecuencia es pequeña, el movimiento de los cationes emitidos por el ánodo es mucho más amplio que el necesario para atravesar la capa de concentración constante y van a difundirse lejos de ésta. Por el contrario, cuando la duración de un semiperíodo es muy pequeña, es decir, cuando se electroliza con una frecuencia elevada, todos los fenómenos producidos por la electrólisis con corriente alterna tienen lugar en la capa de concentración invariable, y a cada semiperíodo catódico la relación entre la cantidad de hidrógeno y de metal precipitados será constante, dependiendo de la composición del electrólito en aquella capa y de la densidad de corriente. Entonces el rendimiento será independiente de la frecuencia, porque la mayor o menor duración del semiperíodo catódico no influye en la proporción en que precipita el hidrógeno junto con el cobre o el hierro.

El espesor de la capa de concentración constante disminuye con la agitación del electrólito, por lo cual el rendimiento mínimo es mayor cuanto mayor es la agitación.

La forma general de la curva rendimiento-frecuencia será la que puede verse en las figuras que indican gráficamente los resultados de nuestras determinaciones. La expresión que hemos hallado, siguiendo la teoría de Max le Blanc y K. Schick, para el caso del cobre en el cianuro potásico,

puede representar el rendimiento en función de la frecuencia, con sólo una pequeña modificación para que la curva presente una asíntota paralela al eje de las frecuencias distinta de éste. La fórmula empírica resultante sería:

$$\rho = 1 - \frac{a\,x}{K}\left(1 - c\,\frac{K}{X}\right),$$

en la que a y K son constantes, siendo $a < 1$. Sin embargo, esta fórmula sólo puede utilizarse cuando no haya pasivado.

El máximo que presenta la curva rendimiento-frecuencia cuando los electrodos pueden pasivarse, quedó explicado en las páginas anteriores, por lo cual no insistiremos en este lugar.

Con los electrodos de cobre hemos visto que el rendimiento, para frecuencias inferiores a un cierto límite, crece con la densidad de corriente. Algo análogo sucede con el hierro en soluciones 0,01 normales de ácido sulfúrico. Sin embargo, con este último metal en ácido sulfúrico 0,1 normal, empleando densidades variables entre limites muy amplios (4 y 177 amperios por dcm^2), hemos podido comprobar que el rendimiento crece cuando la densidad de corriente disminuye para todas las frecuencias. Este comportamiento del hierro en ácido sulfúrico 0,1 normal parece exigir una explicación distinta, y, sin embargo, la teoría propuesta por nosotros prevé ambos casos sin dificultad.

El rendimiento de las disoluciones con corriente alterna, comprendidas en la teoría que desarrollamos, no puede depender más que del rendimiento con que precipita el metal en el período catódico, puesto que suponemos cuantitativa su disolución anódica. Cuanto mayor sea la proporción de metal precipitado en el semiperíodo catódico, menor será el rendimiento de la disolución. La fracción de la corriente catódica empleada en la precipitación del metal depende de la

facilidad con que sea precipitable el hidrógeno y de la difusión y alejamiento de los iones metálicos formados en el semiperíodo anódico anterior. Esto último explica la influencia favorable en el rendimiento de la agitación, de la temperatura y de la duración del período de reposo, porque todos estos factores facilitan la difusión. Con la corriente continua, cuando es posible la separación simultánea del hidrógeno, la densidad de corriente disminuye el rendimiento de la precipitación catódica, porque al elevarse aquélla se eleva también el potencial catódico, y, por tanto, se favorece la precipitación del ion, cuya tensión de descomposición es mayor, en este caso el hidrógeno. Sin embargo, esta influencia ha de ser muy pequeña, porque para variaciones insignificantes del potencial particular del electrodo, cuando no hay una polarización química muy notable, se necesita hacer variar ampliamente la densidad de corriente. En el rendimiento de la precipitación catódica de un metal influye favorablemente la concentración de este metal en el electrólito; cuanto mayor sea ésta más difícil será la precipitación del hidrógeno. Como la concentración del cobre o del hierro alrededor del electrodo es tanto mayor cuanto mayor haya sido la densidad de corriente en el semiperíodo anódico, el rendimiento de la precipitación en el período catódico crecerá con la densidad de corriente. Si bien es verdad que por la causa que acabamos de explicar este último factor de la electrólisis con corriente alterna tiende a aumentar el rendimiento, por otra parte, siendo mayor la cantidad de hidrógeno desprendido en la unidad de superficie cuanto mayor es la densidad de corriente, la agitación provocada en el electrólito, junto a los electrodos, por el desprendimiento gaseoso, será más intensa, y, por tanto, el rendimiento tenderá a crecer con la densidad de corriente. Así vemos que en el hierro en solución fuertemente ácida, donde la precipitación catódica es difícil, y, por tanto, depende mucho de la concentración del metal en el electrólito, el rendimiento dis-

minuye al crecer la densidad de corriente. En cambio el hierro en solución débilmente ácida, o el cobre, cuya precipitación en el cátodo tiene lugar fácilmente, dan rendimientos mayores con grandes densidades, es decir, que en este caso predomina la influencia de la agitación producida por el hidrógeno. Cuando el rendimiento es muy pequeño, el desprendimiento gaseoso es insignificante y su influencia en aquél despreciable. Por ésto, para frecuencias elevadas, el rendimiento es en todos los casos tanto mayor cuanto menor es la densidad de corriente.

La precipitación catódica del hidrógeno es tanto mayor cuanto más grande sea la concentración de sus iones en el electrólito. De aquí que el rendimiento de la disolución con corriente alterna aumenta con la concentración del ácido en el electrólito.

Vemos, pues, cómo la teoría que hemos ideado y desarrollado explica perfectamente todas las particularidades observadas en la electrólisis con corriente alterna de soluciones de ácido sulfúrico con electrodos de cobre o de hierro. Si en estos casos la formación de cationes tiene lugar con una velocidad limitada, ésta es suficientemente grande para que su influencia no pueda ejercerse con las frecuencias a que nosotros hemos trabajado. Por otra parte, la marcha de las curvas para frecuencias elevadas de ningún modo corresponde a la teoría que Max le Blanc y K. Schick idearon para los casos en que se forma un anión complejo indescomponible.

Electrodos de aluminio.—La existencia de un retraso en la emisión de cationes queda bien patente en el caso del aluminio, tanto en soluciones de ácido clorhídrico como en lejías alcalinas. En efecto, siendo cuantitativa la disolución anódica e imposible la precipitación catódica mediante la corriente continua, con la alterna sólo puede explicarse la disminución del rendimiento, suponiendo que al llegar el semiperíodo catódico no han sido formados todos los catio-

nes que corresponden a los coulombios que atravesaron la cuba electrolítica en el semiperíodo anódico. Este retraso en la emisión de cationes tuvo que admitirse forzosamente para explicar la polarización química que acompaña a muchas disoluciones en el ánodo.

Muchos autores admiten que la descomposición de un átomo metálico en uno o varios electrones y un catión es un proceso que se verifica con una velocidad muy grande, pero limitada. Los átomos cuya descomposición no se haya verificado al llegar el semiperíodo catódico, ya no podrán pasar al estado de ion. Este retraso en la formación de iones metálicos se explica muy fácilmente en la teoría de Haber. La descarga de los aniones se verifica instantáneamente, pero la reacción de éstos con el metal que constituye el electrodo tiene lugar con una velocidad limitada. Por tanto, al llegar el semiperíodo catódico, los aniones descargados recibirán la carga negativa necesaria para volver a su estado primitivo, y en este proceso se invertirá una parte de la corriente catódica.

La hipótesis de Max le Blanc (51, pág. 282), para explicar la polarización química, según la cual los iones de un electrólito están asociados a una o varias moléculas del disolvente, puede servir también para explicar el caso de los electrodos de aluminio.

Como esta hidratación (en el supuesto de que el disolvente sea el agua) se verifica con velocidad finita alrededor del ánodo, mientras se disuelve existirá una concentración de los cationes emitidos mayor que la correspondiente a la polarización de concentración, por lo cual aparecerá la polarización química. Análogamente, la precipitación de los cationes exige su deshidratación previa. Como esta reacción es más o menos lenta, se producirá alrededor del cátodo un empobrecimiento en cationes mayor que el provocado por la corriente al precipitar los iones metálicos, y, por tanto, una polarización química. Esta teoría, aplicada al caso de la

electrólisis de una solución de ácido clorhídrico con corriente alterna y electrodos de aluminio, explica que el rendimiento no sea cuantitativo para frecuencias elevadas. En efecto, los cationes $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ emitidos durante el semiperíodo anódico se combinan con el agua con una velocidad limitada. Al llegar al semiperíodo catódico, los iones que todavía no se han hidratado pueden precipitar nuevamente, lo cual origina una disminución del rendimiento. Esta hipótesis nos conduce a admitir que si el aluminio con corriente continua no precipita en el cátodo es debido a la dificultad con que se descomponen los hidratos de sus iones, lo cual origina una polarización química excepcionalmente elevada.

Desgraciadamente, la imposibilidad de obtener resultados concordantes en esta clase de electrólisis con corriente alterna, no nos ha permitido reunir todos los elementos de juicio necesarios para saber si alguna de las hipótesis expuestas se ajusta a la realidad.

VIII

Resúmen.

Los resultados más interesantes de nuestro trabajo pueden resumirse de la siguiente manera:

1.° Se han estudiado las condiciones de la disolución anódica y precipitación catódica del cobre en soluciones cianuradas.

2.° Durante los ensayos preliminares para comprobar la marcha del conmutador ideado por nosotros, repitiendo experiencias de otros autores, hemos demostrado que el rendimiento de la disolución del cobre en el cianuro potásico, mediante la corriente alterna, depende mucho de la agitación.

3.° Se ha estudiado detalladamente la disolución del cobre en las soluciones diluídas de ácido sulfúrico mediante la corriente alterna. El rendimiento de la disolución crece con la agitación, el período de reposo, la temperatura y la concentración del electrólito. Para frecuencias bajas, aumenta también con la densidad de corriente; pero con frecuencias elevadas el rendimiento disminuye al crecer aquélla. La curva rendimiento-frecuencia desciende desde el rendimiento igual a la unidad para la frecuencia nula, hasta alcanzar un valor prácticamente constante para frecuencias algo elevadas.

4.° La disolución mediante la corriente alterna del hierro en el ácido sulfúrico ha sido objeto de un estudio detenido. Las curvas rendimiento-frecuencia presentan en muchos casos un máximo, cuyo origen hemos señalado. En ellas se ve claramente la tendencia hacia un valor del rendimiento independiente de la frecuencia.

La influencia de las otras variables es análoga a la que se halló para el cobre. Sin embargo, para las concentraciones elevadas de ácido sulfúrico, el rendimiento crece al disminuir la densidad de corriente, cualquiera que sea la frecuencia.

5.° Hemos demostrado la posibilidad de determinar el tiempo que invierte un electrodo en pasivarse, mediante un nuevo procedimiento que no exige el empleo de aparatos complicados.

6.° Estudiando la electrólisis de soluciones acuosas de hidróxido sódico, ácido sulfúrico y ácido clohídrico con electrodos de aluminio y corriente alterna, hemos demostrado que en la formación anódica de los iones $Al^{\cdots}$ existe un retraso, confirmando una hipótesis generalmente aceptada para explicar el importante fenómeno de la polarización química en el ánodo.

7.° Desarrollando algébricamente la teoría de Max Le Blanc y K. Schink para explicar la disolución del cobre en las soluciones de cianuro potásico mediante la corriente alterna, hemos hallado una expresión del rendimiento que prevé con mucha exactitud todos los resultados experimentales determinados por aquellos autores. Por tanto, queda demostrado un nuevo caso de velocidad limitada de reacción entre iones.

8.° Hemos ideado y desarrollado una teoría para explicar la disolución de los metales en las soluciones ácidas diluídas, mediante la corriente alterna.

IX

Bibliografía.

(1) **De la Rive.** *Comptes Rendus,* tomo IV, pág. 835 (1837).
(2) **Drechsel.** *Journal für praktische Chemie,* segunda serie, tomo XXXVI, pág. 257 (1882).
(3) **Kohlrausch.** *Ann. Phys. Chem.,* tomo CLIII, pág. 1485 (1872).
(4) **Daneel.** *Elektrotechnische Zeitschrift,* pág. 221 (1906).
(5) **A. Brochet** y **J. Petit.** *Anales de Chimie et Physique,* tomo III, octava serie, pág. 433 (1904).
(6) **A. Brochet** y **J. Petit.** *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tomo CXXXVIII, pág. 1095 (1904).
(7) **A. Thiel.** *Z. Elektroch.,* tomo XIV, pág. 204 (1908).
(8) **Richard** y **Roepper.** *Trans. of Amer. electrch. Soc.,* tomo I, pág. 221 (1902).
(9) *D. R. P.* Número 105.007.
(10) **Max le Blanc** y **K. Schick.** *Zeitschrift für Physykalische Chemie,* tomo XLVI, pág. 213 (1903). Un extracto de este trabajo puede verse en *Z. Elektroch,* tomo IX, página 636 (1903).
(11) **A. Brochet** y **J. Petit.** *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tomo CXXXVIII, pág. 419 (1904).
(12) **Hollard.** *Théorie des Ions et l'Electrolyse,* pág. 198.
(13) **F. Pearce** y **Ch. Couchet.** *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tomo CXXXVIII, pág. 361 (1904).
(14) **Ambuechen.** *Trans. of the Am. Electroch. Soc.,* tomo IV, pág. 105 (1903).
(15) *Z. f. Elektroch.,* tomo XVI, pág. 25 (1910); *D. R. P.* 207.555.
(16) **A. Capadoro.** *Atti del VI Congreso Internazionale de Chimica Applicatta.*
(17) **A. Brochet** y **J. Petit.** *Annales de Chimie et Physique,* octava serie, tomo V, pág. 307.
(18) **O. Reitlinger.** *Z. f. Elektroch.,* tomo XX, pág. 261 (1914).
(19) **Ruer.** *Z. f. Elektroch,* tomo IX, pág. 235 (1903).
(20) **H. von Wartenberg** y **E. H. Archibald.** *Z. f. Elektroch,* tomo XVII, pág. 812 (1911).
(21) **M. Berthelot.** *Annales de Chimie et Physiquie,* octava serie, tomo III, pág. 300.
(22) **A. Brochet** y **J. Petit.** *Comptes rendus de l'Academie*

des Sciences, tomo CXXXVIII, pág. 359, y también en los *Annales de Chimie et Physique,* tomo III, octava serie, página 433.

(23) **A. Brochet** y **J. Petit.** *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tomo CXXXVIII, pág. 1421.

(24) **A. Brochet** y **J. Petit.** *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tomo CXXXIX, pág. 193.

(25) **A. Löb.** *Z. f. Elektrochem.*

(26) **M. le Blanc.** *Elektrotechnische Zeitschrift,* pág. 756 (1905).

(27) **A. Brochet** y **J. Petit.** *Annales de Chimie et Physique,* tomo III, octava serie, pág. 307.

(28) **Max Le Blanc.** *Z. f. Elektroch,* tomo XI, pág. 8 (1905).

(29) **F. Foerster.** *Elektrochemie wässeriger Lösungen,* segunda edición, pág. 395 (1914).

(30) **E. Wilson.** *London Electrian,* tomo XLVIII, pág. 1025; *Z. f. Elektroch.,* tomo VIII, pág. 296 (1901-02).

(31) **Inanendra Chandra Ghosh.** *The Journal of the American Chemical Society,* tomo XXXVI, pág. 2383 (1914).

(32) **D. Reichinstein.** *Z. f. Elektroch.,* tomo XIX, pág. 384 (1913).

(33) **D. Reichinstein.** *Z. f. Elektroch.,* tomo XV, páginas 734, 913 (1909) y tomo XVI, pág. 916 (1910).

(34) **G. Urbain** y **A. Sénéchal.** *Introduction a la Chimie des Complexes,* pág. 399 y siguientes.

(35) **R. Luther.** *Z. phys Ch.,* tomo XXXVIII, pág. 395 (1901).

(36) **F. P. Treawell.** *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie,* séptima edición, tomo I, pág. 193.

(37) **E. Abel.** *Z. anorg. Ch.,* tomo XXVI, pág. 391 (1901).

(38) **F. Foerster.** *Z. Elektroch.,* tomo V, pág. 511 (1899).

(39) **F. Fischer.** *Z. phys. Ch.,* tomo VIII, pág 177 (1904).

(40) **Max Le Blanc.** *Abhanlg d. Buns.-Ges.,* tomo III (1910).

(41) **E. Wohlwill Berg, u. Hütten.** *Zeitschr.,* pág. 257 (1888); *Z. Elektroch.,* tomo VIII, pág. 177 (1904).

(42) **F. Foerster** y **O. Seidel.** *Z. anorg. Ch.,* tomo XIV, pág. 106 (1897).

(43) **Oettel.** *Chemiker Zeitung,* tomo XVII, páginas 543 y 567 (1893).

(44) **R. Lorenz.** *Traité pratique d'Electrochimie,* París, 1905, pág. 30.

(45) **Th. Richards, E. Collins** y **G. W. Himrod.** *Z. phys. Ch.,* tomo XXXII, pág. 328 (1900).

(46) **F. Foerster** y **O. Seidel.** *Z. anorg. Ch.,* tomo XIV, pág. 125 (1897).

(47) **C. Ullmann.** *Z. f. Elektroch.,* tomo III, pág. 516 (1897).

(48) **J. C. Poggendorff.** *Pogg. Ann.,* tomo LXXV, pág. 337 (1848).

(49) **F. Mylius** y **O. Fromm.** *Ber. d. d. chem. Ges.,* tomo XXVII, pág. 645 (1894).

(50) **V. Kohlschütter** y **Th. Toropoff.** *Z. f. Elektroch.,* tomo XIX, pág. 161 (1913).

(51) **F. Kohlrausch.** *Sitzungsber. d. Würzburger. Phys med Ges* (1886).

(52) **F. Mylius** y **A. Fromm,** *Wed Ann,* tomo LI, pág. 593 (1894).

(53) **Freundlix** y **W. Novikow,** *Z. f. Elektroch.,* tomo XVI, pág. 394 (1910).

(54) **Max le Blanc.** *Lehrbuch der Elektrochemie,* quinta edición, pág. 240 (Leipzig, 1911).

(55) **Th. Richards** y **G. E. Behr.** *Z. Phys. Ch.,* tomo LVIII, pág. 301 (1907).

(56) **F. Foerster.** *Abhdlg. d. Bunsenges,* 2 (1909).

(57) **R. Luther.** *Z. phys. Ch.,* tomo XXXIV, pág. 488 (1900) tomo XXXVI, pág. 391 (1901).

(58) **A. Schweitzer.** *Z. f. Elektroch.,* tomo XV, pág. 602 (1909).

(59) **R. Schildbach.** *Z. f. Elektroch.,* tomo XVI, pág. 967 (1910).

(60) **S. Maximowitsch.** *Z. f. Elektroch.,* tomo XI, pág. 52 (1905).

61) **H. Verwers.** *Ch. Ztg.,* tomo XXV, pág. 792 (1901).

62) **A. Classen.** *Zeitschr f. anal. Ch.,* tomo XLII, pág. 516 (1903).

(63) **S. A. Tucker** y **E. G. Thomssen.** *Trans. Americ. Elektroch. Soc.,* tomo XV, pág. 497 (1909). Véase también **F. Foerster.** *Z. f. Elektroch.,* tomo XVIII, pág. 288 (1912).

(64) **Lecher.** *Ber. d. Wien. Akad.,* tomo CVII, II a., pág. 739 (1898).

(65) **Abeggs.** *Handbuch der Anorganischen Chemie,* III, 1, pág 66.

(66) **Franz Fischer.** *Z. phys. Ch.,* tomo XLVIII, pág. 177 (1904).

(67) **F. Spitzer.** *Z. Elektroch.,* tomo XI, pág. 406 (1905).

(68) **A. Fischer.** *Z. f. angew Ch.,* tomo XX, pág. 136 (1907).

(69) **F. Foerster** y **A. Brunner.** *Z. f. Elektroch.,* tomo XIII, pág. 563 (1907).

(70) **F. Haber.** *Z. f. Elektroch.,* tomo X, pág. 433 (1904), y *Z. phys. Ch.,* tomo LXXVIII (1911).

INDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NUMERO

PÁGS.

I.—Los poliporáceos de la flora española (estudio crítico y descriptivo de los hongos de esta familia), por *Blas Lázaro e Ibiza*. (Conclusión.) 369

II.—Eudio-grisúmetro. Nuevo aparato industrial para el ensayo de los gases combustibles, por *Enrique Hauser*. (Conclusión.) 385

III.—Contribución al conocimiento de la electrólisis con corriente alterna, por *Antonio Rius Miró*. (Conclusión.) ... 403

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 12 pesetas en España y 12 francos en el Extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, núm. 26, Madrid.

Precio de este cuaderno, 1,50 pesetas.

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV.—NÚMERO 8.
FEBRERO DE 1917

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA DE FORTANET
CALLE DE LA LIBERTAD, 29
1917

ADVERTENCIA

Los originales para la Revista de la Academia se han de entregar completos en la Secretaría de la Corporación, antes del día 20 de cada mes, pues de otro modo quedará su publicación para el mes siguiente.

FOTOTROPIA DE LOS SISTEMAS INORGÁNICOS

POR JOSÉ RODRÍGUEZ MOURELO

Sistema del sulfuro de bario.

Aunque a primera vista pudiera parecer repetición lo que voy a exponer, y cosa ya dicha cuando traté de los fenómenos de la fototropia observada en determinados sulfuros de calcio y de estroncio, que eran, a la par, unas veces fosforescentes, careciendo las más de esta cualidad o presentándola en su grado mínimo, veremos bien pronto que existen ciertas diferencias, bastante marcadas, tocante a la intensidad y otras características de la fototropia, que parecen depender, precisamente, de la naturaleza del metal alcalino terroso contenido en el sistema. Por eso he de exponer, con algunos pormenores, los experimentos que llevo realizados respecto del sistema del sulfuro de bario, definiendo como tal el agregado resultante de la dilución de uno o dos fosforógenos en una masa considerable del monosulfuro de aquel metal, efectuando la disolución en el momento de formarse el dicho sulfuro, a temperatura no menor de 1.000° c., sostenida por cuatro horas, mediante la acción del azufre en flor sobre el carbonato de bario precipitado y bien desecado, siguiendo en todo el procedimiento adoptado para los sistemas de los sulfuros de estroncio y de calcio.

Mas antes de relatar los ensayos practicados, que tienen carácter elemental y constituyen a modo de tanteos cuanti-

tativos, tengo que consignar algunas observaciones que atañen al modo de formarse estos sistemas fototrópicos, de los que es a modo de base el sulfuro de bario. Diré, primeramente, que la difusión del fosforógeno o materia activa metálica en la masa del sulfuro, o sea su disolución en ella, es más difícil que en el caso de los otros sulfuros de metales alcalino terrosos y es como si la masa del de bario presentase una mayor resistencia a la disolución, resistencia que se vence con elevar la temperatura y sostenerla por más tiempo que tratándose de sus congéneres. Pero en ello se corre una suerte de riesgo, que tengo señalado en diversas ocasiones y en anteriores trabajos.

Bien sabido es que, respecto de la fosforescencia, hay una temperatura que pudiera decirse óptima para la formación de los sulfuros que la presentan, la que si es pasada, ya se logran únicamente materias inertes para la luz. De esta regla ni el sulfuro de cinc se exceptúa, con ser tan especiales las condiciones determinantes de su luminescencia. Tocante a los sistemas en que el sulfuro de bario hace oficios de disolvente, importa notar cómo no sólo son los que, entre los de los metales alcalino terrosos, requieren mayor temperatura para ser formados, sino los que con mayor facilidad se destruyen, si la que he llamado óptima es pasada. Cuando tal acontece, he observado dos fenómenos. Es el primero la constante formación de polisulfuros de bario, coloridos de amarillo y amarillo algo verdoso, que se extienden y difunden por toda la masa, y haciendo oficios de materia colorante o pigmento, la tiñen quitándole la necesaria blancura y transparencia y los cuerpos resultantes no son nunca fosforescentes. Es el segundo que el exceso de temperatura, o el sostenerla elevada durante más tiempo del preciso, motiva el que, operando en crisoles de barro —y aun con los de porcelana si no es muy refractaria—, sean atacados y haya formación de silicatos de bario, que en las paredes de los crisoles aparecen adheridos como

cristales de excesiva pequeñez, conforme repetidas veces lo tengo observado.

Nadie duda ahora en admitir la existencia de una relación entre el número de moléculas del disolvente y el número de moléculas del fosforógeno o materia activa de un sistema o disolución sólida fosforescente, y sabemos que cuando esta relación alcanza un cierto valor numérico, peculiar para cada fosforógeno, se logra el óptimo de la luminescencia, lo cual significa que ésta es, en cierta manera, función de la dilución del dicho fosforógeno. Esto ha de permitir acaso el asimilar estas singulares disoluciones sólidas a las disoluciones líquidas, y quizá se llegue a aplicar la doctrina de los iones para explicar los fenómenos de la luminescencia. En anteriores trabajos tengo demostrado cómo esta hipótesis y la ley del óptimo puede ser extendida, dándole el mismo sentido, a los fenómenos de fototropia en mis investigaciones estudiados. Pero a mi entender existen todavía nuevas relaciones y dependencias, referentes a la naturaleza de los metales.

Considerando la temperatura que pudiéramos llamar también óptima para la formación de cada uno de los sistemas en que son disolventes los sulfuros de estroncio, de calcio o de bario y fosforógenos, por ejemplo, el bismuto o el manganeso, que son los que he utilizado en mis experimentos de la fototropia, resulta que, dejando aparte el calor de formación de cada uno de los sulfuros, y considerándolos sólo en su papel de disolventes, existe de hecho una cierta resistencia en el disolvente sólido para que en su masa se difunda y diluya la materia activa, y ello explica, a lo que entiendo, la necesidad de emplear mayores o menores temperaturas, conforme a la naturaleza del metal del disolvente, permaneciendo constante el de la materia activa. Dícese por muchos que cuanta mayor sea la diferencia de peso específico entre los dos metales, o también cuanto mayor sea el del fosforógeno, tanto más intensa es la fosforescencia del

conjunto, y se apoyan los que así han opinado en la mayor eficacia del bismuto como materia activa.

Ocurre pensar, particularmente estudiando las condiciones en que se forma el sulfuro de bario fosforescente, que la razón de lo apuntado debe buscarse en algo más interno y substancial de los metales contenidos en el sistema, unido de modo íntimo a su propia naturaleza. Acerca de ello paréceme que, puesto que las características y propiedades de los cuerpos son en cierta medida muy amplia función directa de los pesos atómicos, y en el sentir de muchos más aún que de las mismas ecuaciones de estado, en las relaciones de los respectivos pesos atómicos —el del diluyente y el del fosforógeno— ha de buscarse la razón de lo con tanta constancia observado. Claro está que lo dicho no pasa de la categoría de conjetura; pero es un hecho que, en los casos de más intensa fosforescencia, se nota cómo existe notable diferencia entre los pesos atómicos de los metales del sistema, y también es notado, precisamente en el caso del sulfuro de bario disolvente, que la mayor resistencia a la difusión del fosforógeno en su masa, traducida en la mayor temperatura necesaria para formar el sistema, coincide con el mayor peso atómico del bario, comparado con el correspondiente al calcio y al estroncio, cuyos sulfuros, dotados de luminescencia, se forman a temperaturas más bajas que el de bario, cuyo hecho, de constante observación, parece apoyar la conjetura aquí expuesta. Lo propio acontece tocante a la fototropia.

Diré ahora cómo el procedimiento empleado para obtener los sistemas fototrópicos del sulfuro de bario, ha sido el mismo que adopté respecto de los sulfuros de calcio y de estroncio, es a saber: acción del azufre en flor sobre el carbonato de bario muy puro, en absoluto exento de hierro, blanquísimo, desecado y previamente impregnado del fosforógeno, más leves proporciones de carbonato y de cloruro de sodio. El azufre era empleado, a la continua, en ligero

defecto, con el fin de prevenir, en lo posible, la formación de polisulfuros coloridos. Al igual de los casos anteriores de los sulfuros de calcio y de estroncio, las materias activas fueron el manganeso, cuyas excelencias como fototropo tenía bien reconocidas, empleado en estado de cloruro manganoso, ya solo, ya asociado al bismuto, en forma de nitrato ácido, en cuya forma resulta el más activo y enérgico fosforógeno. Se juntaban, por lo tanto, en una de las series de experimentos que he llevado a cabo, las excelencias de los dos metales que las tienen mejor probadas tocante a la fototropia y a la fosforescencia de los sulfuros alcalino terrosos. Luego veremos cómo sólo en determinadas circunstancias se adicionan, aunque, por punto general, la fototropia experimente cierta exaltación cuando se asocian, en un mismo sistema y en iguales proporciones, como lo fueron en la segunda serie de mis ensayos.

Puede afirmarse que, en el caso presente, al igual que en los anteriores, la cualidad de la transparencia del disolvente es condición indispensable de la fototropia invertible aquí estudiada. Ya sabemos que esta transparencia quiere decir blancura del sulfuro; porque lo mismo la fosforescencia que la fototropia, vayan juntas o separadas en los sistemas, sólo las presentan los sulfuros blancos o a lo sumo, y eso no con tanta intensidad, los que son muy ligeramente agrisados. Por ventura de la dificultad de obtener los sulfuros de bario bien blancos, a causa de la tendencia del metal para polisulfurarse, dando materias más o menos coloridas, proviene el que su fototropia no sea tan manifiesta ni se presente de ordinario con la intensidad de la observada en sus congéneres de los otros metales alcalino terrosos. Ambas cualidades —la de absorber la luz y luego emitirla en la obscuridad y la de cambiar de color por las acciones directas de las radiaciones luminosas— son exclusivas de los sistemas de sulfuros blancos metálicos.

En la primera serie de experimentos con el sulfuro de

bario por disolvente sólido he empleado un solo fototropo, el manganeso, cuyas excelencias como fosforógeno estaban por mí desde hace tiempo reconocidas. Sus proporciones fueron decreciendo progresivamente hasta llegar a los límites de su eficacia, partiendo de las cantidades en que empezó a ser notada su influencia en los cambios de coloración de los sistemas blancos. Determinar estas proporciones extremas y los grados de la eficacia fototrópica, eran los primordiales objetos de los ensayos objeto del presente trabajo y sus resultados particulares sirven, por de contado, para establecer, siquiera no sean de mucha consideración, ciertas diferencias con los sistemas anteriormente examinados, de los sulfuros de calcio y de estroncio. He aquí los resultados conseguidos operando en la forma que es dicha:

PRIMERA SERIE

Un diluyente y un solo fototropo (el manganeso).

	Mn. p. 100 CO_3Ba.	Fosforescencia.	Fototropia.
I.	0 gr. 1	Nada.	Amarillenta rojiza.
II.	0 05	Idem.	Idem poco intensa.
III.	0 025	Idem.	Idem íd.
IV.	0 01	Idem.	Idem íd.
V.	0 005	Idem.	Idem íd.
VI.	0 0025	Idem.	Idem más intensa.
VII.	0 001	Idem.	Idem íd.
VIII.	0 0005	Idem.	Idem íd.
IX.	0 00025	Idem.	Idem íd.
X.	0 0001	Idem.	Idem íd.

Quizá en ninguna otra serie de experimentos es advertida la necesidad de la blancura y transparencia perfecta de los disolventes sulfurados como en la presente. Todos sus términos resultaron de una completa inercia tocante a la fosforescencia y absolutamente insensibles, y semejante cuali-

dad negativa ha de relacionarse con otras propiedades bien visibles, particularmente con las coloraciones de las masas, luego de haber sido extraídas de los crisoles donde se formaron y se enfriaron con la debida lentitud.

Fué en seguida advertido cómo los dos primeros términos de la serie estaban dotados de tonos agrisados, aunque no tan intensos que pudieran ser considerados masas perfectamente opacas; los demás distaban asimismo de ser blancos con la blancura, por ejemplo, de los sulfuros de calcio que son, a la vez, muy fototrópicos y en extremo fosforescentes, con muy brillante fosforescencia violeta. Su coloración general era verdosa, no muy intensa; pero uniforme. Esto indicaba que, a pesar de las precauciones y cuidados con que se había procedido respecto de las proporciones del azufre, no había podido evitarse, en absoluto, la formación de polisulfuros coloridos, ciertamente en levísimas proporciones, suficientes, no obstante, para difundirse por toda la masa, tiñéndola a modo de pigmento y tornándola insensible para la luminescencia. Sin duda ha tenido parte en ello la temperatura a la cual los sistemas han sido formados, porque en otros experimentos, realizados sosteniéndola menos tiempo y no pasando de los 900° c., resultaron masas blancas, bastante impresionables, dotadas de fosforescencia amarillo rojiza característica; pero ninguna de ellas fototrópica. El hecho es bastante general y demuestra, una vez más, la individualidad de ambos fenómenos, aunque se puedan presentar reunidos en un mismo cuerpo y en igualdad de condiciones.

Resulta, en cuanto a la fototropia, que es observable en todos los términos de la serie. Cualquiera de ellos, aunque no en las proporciones ni con la intensidad que los de las series de calcio y del estroncio, cambia de color mediante la acción directa de la luz fuerte, sin isolación; pero este cambio no es instantáneo, ha menester, por el contrario, cierto tiempo para ser notado, por lo general algo menos de un

minuto, y el cuerpo recobra su tono y color primitivo apenas es llevado a la luz difusa. Diríase que, en el caso que nos ocupa, el disolvente resulta opaco tocante a la luminescencia y sólo traslúcido por lo que a la fototropia atañe y se refiere. Este caso del sulfuro de bario no es único, porque he preparado varios sulfuros de estroncio que también lo presentaban, y todos ellos tenían coloraciones amarillentas, más o menos verdosas, indicio cierto de que contenían, siquiera en exiguas proporciones, polisulfuros. Con el sulfuro de calcio, aunque no sea tan frecuente, es también dable el observar el mismo hecho.

Guarda cierta relación la intensidad de la fototropia con las proporciones de la materia activa agregada al sistema, y así vemos que conforme aumenta la dilución crece la intensidad del fenómeno. Pero en el presente caso del sulfuro de bario no hay aquellas gradaciones notadas en los sistemas del sulfuro de estroncio y del de calcio, y ello depende, a mi entender, de la relativa opacidad de las masas y de resultar coloridas en la forma ya indicada. En los dos primeros términos de la serie comienza a notarse el fenómeno con intensidad muy escasa, y sin que entre ellos se perciba la menor diferencia. Tampoco la hay determinada en los siguientes, hasta el quinto, desde el cual la dicha intensidad aumenta, nunca, sin embargo, en grandes proporciones, y sin experimentar tampoco crecimientos sensibles hasta el último término, correspondiente a la máxima dilución del fototropo. De esta suerte aparece dividida la serie en dos grupos iguales que indican las dos intensidades bien determinadas y definidas que considero en la primera serie del sistema del sulfuro de bario fototrópico, y ello constituye, por ventura, una de las características de las disoluciones sólidas de que se trata.

Si la intensidad de la fototropia tiene tan escasas variantes, menos cambia todavía el color, o por mejor decir, no cambia. Desde el primer término manifiéstase con tonos

amarillentos rojizos, bastante marcados ya desde el tercer término de la serie, permanentes en todos ellos, siempre de poca intensidad y muy semejantes a los que adquieren accidentalmente las masas de otros sulfuros de bario, en cuanto, apenas extraídos de los crisoles donde fueron obtenidos, se les somete a las acciones directas del aire para que experimenten aquella incipiente oxidación, cuya eficacia para la fosforescencia tengo en múltiples ocasiones demostrada. Y de esto, en realidad, no pasa, tocante a la intensidad y a la coloración, la fototropia de los sulfuros de bario de la primera serie, sin que la influencia notoria de la concentración de la materia activa vaya por aquellos grados que se advierten en las series anteriormente examinadas de los otros sulfuros blancos alcalino terrosos. Lo observado no quita generalidad al hecho, pero demuestra cómo influye el método de obtención, aparte de otras causas como la naturaleza del metal del disolvente y la temperatura a la cual la disolución ha sido formada.

Hay otro hecho interesante que indicar, y es la eficacia del manganeso en sus funciones de admirable fototropo. Sabemos que es asimismo excelente fosforógeno; pero no actúa como tal en el caso presente, sin duda a causa de la falta de la blancura y transperencia necesarias del diluyente. Y es de advertir que los límites de la eficacia fototrópica son aquí los mismos que en los casos anteriormente estudiados y van, como en ellos, desde el decigramo hasta la décima de miligramo, a pesar de las bien escasas variaciones de la intensidad y de la constancia de las coloraciones, lo cual significa que en cada caso y para cada metal diluyente tiene acaso el manganeso su manera de actuar, relacionada siempre con los grados de la transparencia y de la blancura del tal diluyente.

Tiene positivo interés el examinar las propiedades de las masas amarillentas, algo verdosas, que en la manera que es dicha he obtenido. Afirmo que semejantes coloraciones, que

ni cambian ni son menos acentuadas conforme aumenta la dilución del manganeso, proceden de la formación, debida a la temperatura a que se ha operado, de indeterminados polisulfuros de bario, que tienen colores amarillo verdosos, y en manera alguna pueden atribuírse al sulfuro de manganeso que por accidente hubiera podido formarse, porque no es amarillo ni tiene esa tonalidad verde y en la proporción en que pudiera estar en la masa no es suficiente, por su insignificancia, para colorirla; a lo sumo le comunicaría levísimo matiz, apenas perceptible, que en nada o en bien poquísimo afectaría a la transparencia. Se demuestra que es así por haber observado, muchísimas veces, en la dilatada serie de mis experimentos acerca de la luminescencia de los sulfuros metálicos, que muchos de ellos, bastante sensibles para la luz, presentan matices agrisados claros, debidos a la difusión en su masa de exiguas proporciones de sulfuro del metal del fosforógeno, producido casi siempre por un exceso de temperatura. También agregando a las primeras materias empleadas algo de un sulfuro metálico, colorido de pardo o de negro, se consiguen masas más o menos amarillentas o grises que presentan o no la fosforescencia conforme la intensidad de las coloraciones haya influído en su transparencia, condición indispensable para lograr los mejores efectos tocante a los dos fenómenos de luminescencia y de fototropia.

Indicaré también, como prueba de la formación de estos polisulfuros indeterminados de bario, la poca estabilidad de las masas obtenidas. En general, los sulfuros alcalino terrosos se descomponen en contacto del aire, oxidándose más o menos pronto y con mayor velocidad en contacto del aire húmedo, y de la regla no se exceptúan los dotados de fosforescencia. Poco a poco pierden su sensibilidad y concluyen por tornarse inertes para las acciones de la luz; generalmente esto es lento y depende de la mayor o menor humedad del aire ambiente. Si los sulfuros fosforescentes se conservan

libres del contacto del aire, en tubos cerrados o en frascos herméticamente tapados, no se alteran y al cabo de muchos años conservan su impresionabilidad y fosforescen con grandísima intensidad, quizá mejor que acabados de obtener, sin duda acaso de lo que en otras ocasiones he llamado impresiones reiteradas, que son de la mayor eficacia. Esto por lo que atañe a los sulfuros blancos alcalino terrosos, cuyo disolvente es transparente, que los de cinc dotados de luminescencia, así como el denominado *Blenda de Sidot*, no experimentan alteraciones apreciables en contacto del aire. Pues bien; tengo observado, en muchos casos, que los sulfuros coloridos, o sea los que contienen algo de polisulfuro, son sensiblemente más alterables que los blancos, y la alterabilidad es tanto mayor cuanto más acentuada la coloración amarillenta o verdosa de la masa, y esto contribuye acaso a explicar lo que pudiera parecer una suerte de anomalía del sulfuro de bario tocante a su fototropia invertible, comparándola con la de los otros sistemas estudiados.

Una nueva serie de cuerpos fué obtenida empleando los mismos procedimientos de la anterior, con la sola diferencia de haber asociado el bismuto al manganeso en calidad de materia activa. El bismuto había dado siempre los mejores resultados como materia activa de la fosforescencia, al punto de calificarlo como el fosforógeno por excelencia, y el manganeso lo es en cuanto fototropo, y era menester apreciar el efecto de ambos reunidos en un solo sistema, mezclándolos en iguales proporciones y operando como si de uno solo de ellos se tratara. El bismuto se empleó en forma de nitrato ácido para poder lograr una impregnación uniforme del carbonato de bario, y el manganeso al estado de cloruro manganoso, como de ordinario en todos estos experimentos.

SEGUNDA SERIE

Un diluyente y dos fototropos (el manganeso y el bismuto).

	Mn. p. 100 CO_3Ba.	Bi. p. 100 CO_3Ba.	Fosforescencia.	Fototropia.
I.	0 gr. 1	0 gr. 1	Incipiente.	Escasa.
II.	0 05	0 05	Idem.	Idem.
III.	0 025	0 025	Idem.	Rosada.
IV.	0 01	0 01	Idem.	Idem.
V.	0 005	0 005	Idem.	Idem.
VI.	0 0025	0 0025	Nada.	Idem.
VII.	0 001	0 001	Idem.	Idem.
VIII.	0 0005	0 0005	Idem.	Rosada muy intensa.
IX.	0 00025	0 00025	Idem.	Idem.
X.	0 0001	0 0001	Idem.	Idem.

Juntando las enseñanzas adquiridas respecto de la temperatura a que han de obtenerse los sistemas con lo acontecido en la serie anterior, se ha procurado emplear todos los medios adecuados y las precauciones requeridas para que no perdiesen la transparencia los disolventes de las disoluciones sólidas resultantes y se ha conseguido en buena parte, remediando muchos de los inconvenientes antes advertidos. Así he logrado que los dos primeros términos resultaran coloridos débilmente de amarillo verdoso, indicio cierto de la escasísima sulfuración del bismuto, y coincidiendo con ello, si bien son sensibles a la luz, su fototropia puede calificarse de incipiente, según es de escasa la intensidad. Son de ligero tono agrisado verdoso los dos términos siguientes y manifiestan algo más intensa la fototropia, que se percibe en cuanto experimentan intensa y directa iluminación. El quinto término es débilmente amarillento y la intensidad de su fototropia no difiere de la de los inmediatos anteriores. Y a partir de aquí ya los demás términos son muy poco agrisados, casi blancos; la intensidad de su

fototropia, cuyo máximo está en el octavo término, va en sensible aumento. Esto demuestra que conforme disminuyen las proporciones del bismuto y con ellas la posibilidad de la formación de sulfuro, y siendo más apropiada la temperatura para que no se generen polisulfuros de bario, la diafanidad y transparencia de los disolventes aumenta y con ella la fototropia.

Lejos de presentar los diversos matices que fueron observados, por ejemplo en las series de los sulfuros de estroncio, la fototropia de los de bario, en los sistemas de dos materias activas, sólo es, en rigor, de un tono, el rosado. En los dos primeros términos tiene poquísima intensidad y difícilmente se percibe, a no ser prolongando algunos minutos la acción de la luz intensa; ya en el tercer término la coloración rosada se define y acentúa claramente y va en sensible aumento, para alcanzar el máximo en el octavo, permaneciendo igual hasta el décimo. Hay en el hecho cierta semejanza con lo que acontece respecto del sulfuro de calcio, cuya fototropia comienza de continuo con tonos rosados y poco a poco se transforman hasta tornarse violados, sólo que aquí las máximas de la fototropia y de la dilución de la materia activa coinciden y no pasa lo mismo en el sistema del sulfuro de bario, conforme lo demuestran los experimentos.

Vese también otra particularidad, tocante a la fosforescencia. Sabemos cómo hay numerosos sulfuros que gozan, a la vez, de ambas excelencias y regístranse no pocos casos de coincidencia de máximos de las dos, correspondiendo a las mayores diluciones de los que, en tales casos, son juntamente fosforógenos y fototropos en su mayor grado. Pues bien, en la ocasión presente nada de esto acontece. Los cinco primeros términos de la serie apenas si fosforescen; su impresionabilidad para la luz es bien escasa, al punto de necesitar una exposición a la luz directa e intensa de cuatro a cinco minutos para que den señales, en la obscuridad, de

haber sido excitados, y aun entonces la luminescencia es tan poco intensa que no puede definirse su color; parece blanquecina algo amarillenta. Desde el sexto término no hay en absoluto ni la menor traza de fosforescencia. Repetidos los experimentos y de nuevo preparada toda la serie, los resultados fueron los mismos, y aun añadiré que asociando al manganeso, en distintos experimentos, otro metal cuyo sulfuro no sea pardo ni obscuro, varias veces el arsénico y otras el cadmio, las masas resultantes estaban más o menos coloridas de amarillo verdoso y presentaban, sin excepción, todos los fenómenos que aquí dejo notados, por lo cual paréceme que deben de ser atribuídos a la naturaleza especial del disolvente sulfuro de bario, sin que por eso deje de concederse intervención manifiesta a la temperatura.

Me importa señalar estas características del sistema del sulfuro de bario con el principal fin de que no se interpreten como excepciones o contradicciones de la ley llamada del óptimo, o en oposición a la regla que he establecido para relacionar las dependencias de la fototropia, tocante a su intensidad, con la concentración de la materia activa. Contra ninguna de ambas cosas van los hechos observados y referidos, en cuanto su causa inmediata reside —y los experimentos realizados lo demuestran bien cumplidamente— en la falta, o cuando menos notoria disminución de la blancura y transparencia de los sistemas en que entra el sulfuro de bario como disolvente o diluyente de los fototropos manganeso y bismuto, asociados en este caso, y cuyos efectos, que en otros experimentos han servido para exaltar ambas propiedades, aquí no ejercen acciones sensibles, y antes bien, parece que iguales y los mismos resultados se logran con cualquiera de ellos empleándolo sólo y en las condiciones ordinarias de producción de las disoluciones sólidas en que me ocupo. En muchas otras, todas con el sulfuro de bario por disolvente, y considerando sólo su sensibilidad para la luz desde el punto de vista de la lumi-

nescencia, tengo notados hechos semejantes y de la propia índole.

Ya al observarlos, muy antes de ahora, hube de fijar la atención en las diferencias que la mayor o menor transparencia de los sistemas imprimía a sus propiedades, y de esto vino la afirmación que la luminescencia y la fototropia son peculiares de los sulfuros blancos, o a lo sumo, ligeramente agrisados, la cual he confirmado con experimentos directos, preparando sulfuros o sistemas de sulfuros amarillos con sus correspondientes materias activas —y de las más eficaces— disueltas, y que ni una sóla vez resultaron sensibles e impresionables por la luz, y ni eran fosforescentes, siquiera en grado mínimo, ni menos fototrópicos. Mas para que no pueda caber la menor duda acerca de lo dicho, citaré un experimento directo que se refiere precisamente a un sulfuro de bario, notable por todo extremo, en el que quiero demostrar también que no es único y exclusivo el método seguido en los experimentos de ahora para lograr excelentes productos, que son, a la vez, muy fosforescentes, sensibles en el mayor grado para la luz y notablemente fototrópicos en favorables condiciones para ello.

No se trata, en verdad, de nada complicado, aunque para conseguir iguales o semejantes efectos se hayan establecido complicadas y singulares prescripciones, que aparecen doquiera se hable de la preparación de sulfuros alcalino terrosos dotados de fosforescencia. Queriendo ensayar la eficacia de algunos reductores sobre el sulfato de bario es como llegué a los resultados que voy a exponer con brevedad. El sulfato de bario era precipitado, estaba exento en absoluto de hierro y a lo más contenía algo de materia orgánica, que en nada podía perjudicar a la reacción ulterior. Como reductor usé la colofonia, empleándola en un gran exceso. Hecha la mezcla, lo más íntima posible, de las dos substancias en polvo impalpable, fué aglutinada, en masa no muy blanda, con espeso engrudo de almidón; se hicieron

de la pasta bolas no mayores que garbanzos, que se dejaron secar varios días. Luego de bien secas fueron colocadas en un buen crisol de barro muy refractario, el cual tapado se sometió primero a la temperatura del rojo vivo por cuatro horas consecutivas, y luego de frío, al blanco sólo media hora, siguiéndose lento enfriamiento dentro del mismo horno, conforme a la técnica de otras veces.

Al extraerlas del horno, las bolas eran blancas con debilísimo tono amarillento y bastante duras. Ya así, cuando eran expuestas un solo segundo a intensa y directa iluminación, al instante cambiaban de color y era el de su fototropia de marcados tonos rojizos y roja de fuego y de notabilísima intensidad su fosforescencia, notándose bien a las claras que ambas cualidades experimentaron sensibles aumentos con las impresiones reiteradas. Es verdaderamente un caso singular de fosforescencia roja, lograda por bien sencillo procedimiento. Aquí hay la más perfecta coincidencia de la luminescencia y la fototropia en un mismo cuerpo, mereciendo ser notado por tratarse de un disolvente como el sulfuro de bario, cuyas series lo presentan como dotado de semejantes propiedades en el mínimo grado de intensidad y en apariencia sin relación determinada entre ellas. Pongo el caso como un ejemplo directo y concluyente de lo que he dicho respecto de la transparencia y blancura de los disolventes de los sistemas inorgánicos fototrópicos.

ALGO SOBRE LOS TRES PROBLEMAS PRINCIPALES INSOLUBLES CON EL SÓLO AUXILIO DE LA REGLA Y EL COMPÁS ORDINARIO

POR NICOLÁS DE UGARTE

Antiguos y modernos matemáticos, y otros que no lo son, han perseguido con tesón, por los medios a su alcance, la solución de los tres problemas siguientes:

1.—**Duplicación del cubo**: dado el lado de un cubo hallar el de otro que tenga volumen doble.
2.—**Trisección del arco de círculo:** dividir un arco o un ángulo en tres iguales.
3.—**Cuadratura del círculo:** hallar exactamente su área, la longitud de su circunferencia o el valor de su relación al diámetro.

El asunto es bien conocido desde muy remotos tiempos; no vamos, por consiguiente, a decir casi nada nuevo para los que dominan la Ciencia. Nos dirigimos sólo a los aficionados a estas curiosidades gráficas y analíticas para encauzar sus ideas y trabajos.

Una solución exacta de estos y otros problemas sería ventajosa para la Ciencia; la hecha por el cálculo puede obtenerse con un error positivo o negativo tan pequeño como sea preciso.

Está demostrado que esa solución exacta es imposible con sólo la regla y el compás. Hacen, por consiguiente, bien los Centros docentes e informantes al rechazar, sin examen, los escritos en que desde el comienzo, y quizá con grandes titulares, se asegura haberla encontrado. Hay, sin embargo, trabajos en que sólo se persiguen soluciones

aproximadas, algunas ingeniosas, fáciles y elegantes a veces, que no deben, en justicia, rechazarse. Encierran con frecuencia ideas de curvas, propiedades y procedimientos que pueden ser interesantes y acaso hacer prosperar a la Ciencia.

Los problemas enunciados no son de la misma índole en realidad. Los dos primeros podrían llamarse *algébricos* por depender de ecuaciones *algébricas* y sus construcciones *gráficas,* aunque ciertamente son de distinta *especie.* El tercero podemos decirle *trascendente,* porque de alguna ecuación tal depende.

PROBLEMA PRIMERO

Es el que se llamó **problema de Delos,** por conocida leyenda (*). Aunque de enunciado distinto, es en el fondo el mismo que el atribuído a Hipócrates de Chío: *hallar dos medias proporcionales entre dos segmentos dados.*

A su vez está comprendido en el más general: *hallar entre dos magnitudes dadas un número cualquiera de medias proporcionales.* Éste, en verdad, no forma parte de nuestro propósito, pero de pasada haremos, a veces, alguna observación conveniente.

Los procedimientos gráficos y analíticos suelen marchar juntos porque se complementan, produciendo más claridad.

Los empleados para resolver los dos primeros problemas (y todos los que como éstos dependan de *cúbicas* o se reduzcan a ellas) se pueden reunir en cinco grupos distintos en general:

(*) Según Eratóstenes afligía a Atenas una gran epidemia; consultado el oráculo de *Delos,* aconsejó, para hacerla cesar, la construcción de otro templo doble del que existía en la isla dedicado a Apolo, y que era de forma cúbica.

1. **Procedimientos por tanteo.** Son materiales y prácticos de ordinario. Al llevarlos a cabo sugieren construcciones de curvas, lugares geométricos que, si son fáciles de ejecutar evitan el *tanteo.* Entonces el procedimiento, se sale del grupo en realidad. Mas para no separar *medios* que conducen a idéntica solución, lo exponemos a continuación del que le da lugar.

2. **Empleo de curvas clásicas más principales,** distintas de las Secciones Cónicas.

3. **Uso exclusivo de éstas.**

4. **Combinación de las mismas con otra de grado superior.**

5. Aunque la solución no es práctica en general, se indica alguna, por ingeniosa, que requiere el **empleo de curvas de doble curvatura.**

Observaciones preliminares para el problema primero. Una media proporcional x entre dos segmentos $a \cdot b$ produce la proporción continua:

$$\frac{a}{x} = \frac{x}{b}$$

que da lugar a la ecuación:

$$x^2 = ab.$$

Podría decirse que sirve para cuadrar un rectángulo o duplicar un cuadrado, haciendo $b = 2a$.

Análogamente dos *medias* dan tres razones iguales:

$$\frac{a}{x} = \frac{x}{y} = \frac{y}{b} \quad \text{o} \quad \frac{b}{y} = \frac{y}{x} = \frac{x}{a}.$$

Con las ecuaciones que de esas razones iguales resultan, eliminando y, por ejemplo, se llega a la cúbica

$$x^3 = a^2 b \quad \text{o la} \quad y^3 = ab^2$$

si se elimina x, y a otras varias de grado inferior

$$xy = ab; \qquad x^2 = ay, \text{ etc.,}$$

que servirán para duplicar el cubo de lado a o b, haciendo

$$b = 2a \qquad \text{o} \qquad a = 2b.$$

Cuando por un procedimiento se llega a esa serie de razones iguales o a la *cúbica clásica*, el problema se considera resuelto por el *medio* empleado.

De modo semejante, el caso de las $n - 1$ medias daría lugar a n razones iguales:

$$\frac{a}{x} = \frac{x}{y} = \frac{y}{z} = \frac{z}{v} = \cdots = \frac{\omega}{b},$$

que conducirían a la ecuación de grado n y a otras muchas de grado inferior que podrían servir para resolver el problema que tiene por ecuación final:

$$x^n = a^{n-1} \cdot b.$$

En todos los casos el numerador de la primera razón y el denominador de la última son los segmentos dados, y el numerador de cada una de las otras es idéntico al denominador de la que le precede.

GRUPO 1.° *Resolución del problema por tanteo.*

La figura 1.ª (prescindiendo de la curva) indica el procedimiento de Platón. Sean OX, OY dos ejes rectangulares. Tómese sobre el primero $Oa = a$ que es uno de los segmentos dados; sobre el OY, $Ob = b$, que es el otro. Si por a se tiran rectas cualesquiera, an, ay, an', etc., y por b otras, bm, bx, bm', etc., paralelas a las primeras, y luego desde los puntos n, y, n', etc., en que las que parten de a cortan al eje Y, se trazan perpendiculares a las otras, a las cuales encuentran en los m, x, m' ..., etc., cuando se consiga que uno de estos puntos, el x, por ejemplo, caiga sobre el eje X, su distancia xo al origen O de coordenadas será una de las medias, la otra será la distancia Oy al mismo origen del punto y que corresponde al x en la construcción hecha.

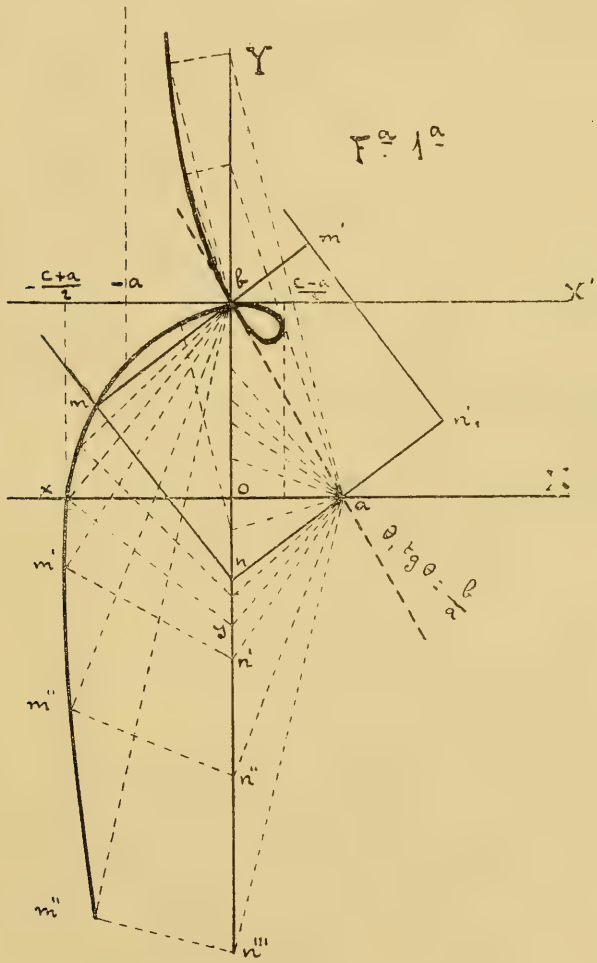
Se ve, en efecto, que los dos triángulos rectángulos bxy, xya, dan:

$$x^2 = b \times y, \qquad y^2 = a \times x,$$

de las que

$$\frac{a}{y} = \frac{y}{x} = \frac{x}{b}$$

que son la serie de razones iguales que dicen, que las magnitudes $x = Ox$, $y = Oy$ son las *medias*.



Este procedimiento sugiere la construcción de la curva lugar geométrico de los puntos m, x, m', m'' ..., cuya intersección con el eje X resuelve el problema. La figura indica

el aparato ideado por el mismo Platón para hacer aquel tanteo. Construído con cierto esmero, podría servir para el trazado rápido de la curva y suprimir el tanteo.

Se reduce a dos reglas mn, $m'n'_1$, unidas a ángulo recto con otra tercera nn'_1 y otra móvil mm', que sólo puede moverse paralelamente a la base nn'_1. Si se hace pasar constantemente ésta por el extremo a de uno de los *segmentos*, apoyando siempre el vértice n sobre el eje Y, se podrá hacer que la regla móvil mm' pase por el extremo b del otro segmento; entonces el vértice m marca un punto de la curva.

Un ligero estudio hemos hecho de ese lugar geométrico de los puntos m, x, m', m'', ..., por no haber visto su aspecto de conjunto en ninguno de los autores consultados para hacer este resumen de procedimientos.

Refirámonos, como antes, a los ejes OX, OY. Una recta cualquiera que pasa por a, siendo K su coeficiente angular variable, puede ser representada por

$$y = K(x - a); \qquad [1]$$

la parelela a ésta que pasa por b será

$$(y - b) = Kx; \qquad [2]$$

la [1] corta al eje Y en un punto cuyas coordenadas son

$$\begin{cases} x = 0 \\ y = -Ka; \end{cases}$$

$$y + Ka = -\frac{1}{K}x \qquad [3]$$

será la que pasando por el punto que acabamos de determinar sea perpendicular a dichas paralelas.

Eliminando K entre ésta y la [2] se tiene la curva lugar-geométrico,

$$y + \frac{y - b}{x} \cdot a = \frac{x^2}{y - b},$$

o bien

$$x^3 + xy(y - b) + a(y - b)^2 = 0;$$

si sólo se trata de resolver el problema basta hacer en ésta

$y = 0$; tendremos con ello la ecuación conocida $x^3 = ab^2$, la cual dice que la abscisa $Ox = x$ resuelve el problema.

Para estudiar algo más esa curva, es conveniente trasladar el origen al punto b sin cambiar de dirección los ejes. Basta sustituir para ello en la ecuación hallada, y por $(y + b)$ se tiene

$$x^3 + xy(y + b) + ay^2 = 0,$$

o mejor para nuestro objeto,

$$x^3 + bxy + y^2(x + a) = 0, \qquad [4]$$

que resuelta con relación a y es:

$$y = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4x(x + a)}}{2(x + a)} \times x. \qquad [5]$$

De su estudio resulta que la forma de la curva parece ser la que indica la figura 1.ª.

Dentro de ciertos límites, para cada valor de x hay dos de signos contrarios para y, pero no simétricos respecto al eje X.

Para $x = -a$ tiene y dos valores: uno, *infinito*, que debe ser una asímptota de la rama superior; otro, negativo

$$y = -\frac{a^2}{b},$$

a partir del que son ya, por la izquierda, las ordenadas todas negativas.

El coeficiente diferencial de la [5] para $x = 0$ da dos valores: uno, *cero;* otro que es $-\frac{b}{a}$. Es un punto doble en que para una de las ramas la tangente es horizontal; para la otra es precisamente la hipotenusa ba del triángulo-rectángulo construído sobre ambos segmentos.

Hay dos valores de x que reducen a cero la cantidad subradical del valor y; entre esos dos valores se extienden las abscisas reales de la curva y hacen infinitos los valores respectivos del coeficiente diferencial. Son esos valores: uno

positivo, otro negativo,

$$x = \frac{c-a}{2}, \quad x_1 = -\frac{c+a}{2},$$

siendo $c = \sqrt{a^2+b^2}$, o sea la hipotenusa del triángulo boa. Los valores que corresponden a y son, para

$$x = \frac{c-a}{2}, \quad \ldots, \quad y = -\frac{b}{2} \times \frac{c-a}{c+a}, \quad \ldots,$$

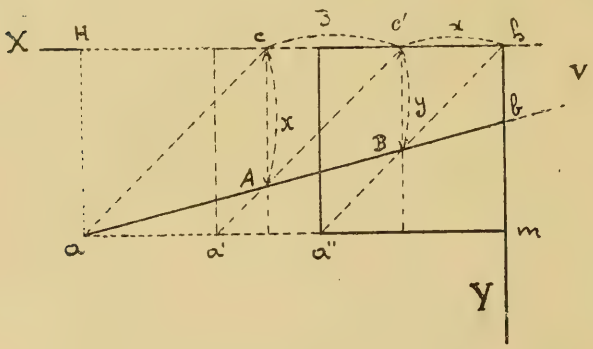
para

$$x_1 = -\frac{c+a}{2}, \quad y_1 = -\frac{b}{2} \times \frac{c+a}{c-a};$$

los valores x dan el producto $x\,x_1 = -\frac{b^2}{4}$, lo que nada tiene de particular porque éste es el término independiente de la ecuación de segundo grado que los ha producido; pero sí resulta la particularidad de que los dos valores de y dan igual producto, pero positivo, $y \cdot y_1 = \frac{b_2}{4}$.

Otra solución, por tanteo, es la que con unas tablitas rectangulares e iguales dió Eratóstenes.

Supongamos tres rectángulos iguales de base cualquiera, pero de altura $aH = a$ segmento mayor de los dos dados (fig. 2.ª), apoyados todos por su base sobre la recta am.



F.ª 2.ª

Fijo en su posición el primero de la derecha, se corren los otros dos hacia la izquierda, de modo que sus diagona-

les ascendentes hacia el vértice superior de la derecha, como las $a''h$, $a'c'$, corten a los lados verticales de los rectángulos que preceden, en puntos B, A, tales, que la recta AB prolongada pase por el extremo izquierdo a de la base del primero de este lado, y por un punto b del lado vertical del fijo que diste de la base superior el segmento menor $hb = b$. Entonces esa recta AB resuelve el problema, porque las distancias cA, $c'B$, que podemos llamar x, y, son las dos medias buscadas.

Puesto que la base de los rectángulos es arbitraria, se facilita la demostración suponiéndola igual a la altura, es decir, que se emplean tres cuadrados del segmento mayor. Se ha marcado el fijo con línea llena, el que le sigue de trazos y de puntos el tercero.

Supuestas prolongadas las rectas Hh y ab, hasta su encuentro, que llamamos v, es fácil ver que tomando sucesivamente los triángulos semejantes aHv y cAv, los cav, $c'Av$ luego, los cAv, $c'Bv$ después, y, por último, los $c'Av$, hBv, se pueden formar una serie de razones iguales, entre las cuales están

$$\frac{a}{x} = \frac{x}{y} = \frac{y}{b}.$$

Aquí también se evitaría el tanteo hallando la curva envolvente de las posiciones que puede tomar la AB.

Más fácil aún nos parece calcular los retrocesos $hc' = \alpha$, $c'c = \beta$, que deben tener los rectángulos segundo y tercero, supuestos, superpuestos y juntos al principiar, para que la recta AB pase por los puntos a y b.

Tomando el vértice h para origen de coordenadas y para ejes positivos los hX, hY que se indican, los puntos b, B, A, a, tendrán respectivamente por coordenadas

$$b\begin{cases} x = 0 \\ y = h \end{cases}; \quad B\begin{cases} x' = \alpha \\ y' = \alpha \end{cases}; \quad A\begin{cases} x'' = \alpha + \beta \\ y'' = \beta \end{cases};$$

$$a\begin{cases} x''' = a + \alpha + \beta \\ y''' = a \end{cases}.$$

La recta que pasa por A, B tiene por expresión

$$Y - \alpha = \frac{\beta - \alpha}{\beta}(x - \alpha). \qquad [1]$$

Los retrocesos α, β se determinan sustituyendo por X, Y las coordenadas de los puntos a, b, que nos darán las dos ecuaciones para ello necesarias.

Si eliminamos entre esas dos α, por ejemplo, llegaremos a la cúbica en β, que resuelve el problema $\beta^3 = a^2 b$; eliminando β llegaríamos a la $\alpha^3 = ab^2$, cúbicas clásicas que justifican el procedimiento.

Más práctico que ese medio de Eratóstenes es el de Werner, que en el fondo es el mismo, aunque la forma difiera bastante.

En vez de hacer el *tanteo* con tres rectángulos (fig. 2.ª), se toma una recta Hh, y a una distancia arbitraria (que no precisa sea mayor de $3a$) se trazan dos perpendiculares $Ha = a$ y $hb = b$, que son los segmentos y la recta ab. Por a se tira una recta inclinada ac a capricho; por c, intersección con la Hh, se levanta a ésta la perpendicular cA; por A, otra inclinada Ac' paralela a la primera; por c', otra perpendicular a la Hh, que, como antes, se detiene sobre la ab en B; por este punto otra Bh paralela a la Ac'. Si pasa por b está resuelto el problema, si no habrá que repetir esas operaciones hasta conseguirlo, y entonces las dos magnitudes análogas a las Ac y Bc' serán las medias.

Hay multitud de procedimientos para resolver el problema por tanteo, debidos a insignes matemáticos como Hero, Filon de Bizancio, etc., que conducen a soluciones parecidas, y todos, como los anteriores, pueden resolverse por *medios* distintos de los de tanteo.

Indicaremos el de Hero. Supóngase (fig. 3.ª) que con los dos segmentos dados, $ab = a$ y $aa' = b$, se construye el rectángulo $aa'b'b$; apóyese en el vértice a' el canto de una regla AB; hágase girar ésta alrededor de a' hasta que las

intersecciones de la misma A, B con los otros dos lados prolongados que forman el vértice b opuesto al a' disten del centro O del rectángulo cantidades iguales, es decir, hasta que $OA = OB$. En ese momento las distancias Aa y Bb' a los otros dos vértices del rectángulo son dos *medias* entre los segmentos a y b.

Desde luego los triángulos semejantes $Aa'a$ y $a'Bb'$, dan

$$xy = ab. \qquad [1]$$

Además, por estar A, B equidistantes de O, suponiendo trazado el círculo circunscrito al rectángulo, tendremos

$$x(x + a) = y(y + b), \qquad [2]$$

puesto que cada uno de esos productos es igual al de la secante diametral que pasa por A o por B por su parte externa, factores que para ambas son iguales. Eliminando una de las variables entre [1] y [2], se llega a una ecuación de cuarto grado, que se reduce, suprimida la raíz $-a$ conocida, a la clásica:

$$x^3 = ab^2.$$

Grupo 2.° *Empleo de ciertas curvas principales, clásicas, antiguas distintas de las cónicas.*

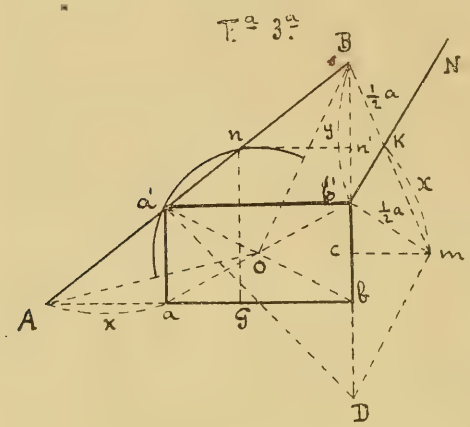
Aunque los conocimientos y medios de los matemáticos antiguos eran exiguos con relación a los modernos, procuraban, por lo mismo, agotar las aplicaciones de aquéllos.

Todas las especies del género *Concoide*, sobre todo la recta o de Nicomedes; la de círculo o caracol de Pascal (padre); las *Cisoides*, en especial la de *Diocles*, etc., han sido empleadas en la resolución de variados problemas, y también para la de las dos *medias* proporcionales entre dos segmentos dados. Se evitaría con ellas el tanteo si tuviéramos algún aparato de precisión para trazarlas.

La figura 3.ª hace ver cómo podría fijarse la posición de la regla AB (tanteo de Hero), por medio de una *concoide recta*.

Si se levanta en el punto medio del lado bb' la perpen-

dicular cm, limitándola en m por un arco de círculo de centro b' y radio $b'm = \frac{1}{2}\,ab = \frac{1}{2}\,a$, m será el polo de la *concoide* de base recta $b'N$, cuya dirección es paralela a la mD, siendo bD igual a $b'b$ y el intervalo igual a $\frac{1}{2}\,a$. Esa curva cortará en B al lado bb' del rectángulo prolongado. Este punto B unido con a' dará, sin tanteo, la posición precisa de la regla. Es decir, que $b'B$ será una de las medias.



Si la llamamos y,

$$c\overline{B}^2 = \left(\frac{1}{2}\,b + y\right)^2 = \frac{1}{4}\,b^2 + y^2 + by. \qquad [1]$$

Ese mismo sacado del triángulo Bcm,

$$\overline{cB}^2 = \overline{mB}^2 - \overline{cm}^2,$$

pero

$$\overline{cm}^2 = \frac{1}{4}\,(a^2 - b^2), \text{ triángulo } b'cm,$$

y

$$\overline{mB}^2 = \left(x + \frac{1}{2}\,a\right)^2, \qquad [2]$$

igualando los valores de $\overline{cB}^2$, después de sustituir los mB y cm por los encontrados, teniendo además en cuenta que considerado el triángulo BDm cortado por la $b'N$ paralela a la Dm, da $mk = \frac{ab}{y}$; por lo tanto, $mk = x$ resulta, en fin, que

$$x\,(x + a) = y\,(y + b).$$

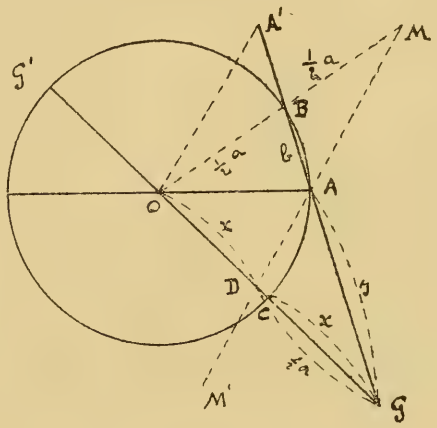
Por consiguiente resultará que, como antes, B, A estarán equidistantes del centro del rectángulo, y se recaerá de nuevo en la ecuación

$$x^3 = ab^2,$$

que justifica la solución.

He aquí (fig. 4.ª) otro modo de aprovechar la *concoide recta*, del que, con ligera variante, se sirvieron Newton y Vieta.

F.ª 4.ª



Trazado el círculo O con un radio igual a $\frac{1}{2}a$ (mitad de un segmento), se toma en él la cuerda $AB = b$, que es el otro segmento. Prolongada esa cuerda, se limita por un lado en A', haciendo $BA' = BA$, y por el otro en G, por medio de una *concoide recta* de polo O, base MM' paralela a OA' e intervalo $DG = \frac{1}{2}a$.

Las magnitudes $GA = y$, $Gc = x$, son las medias.

Desde luego tenemos

$$y(y + b) = x(x + a),$$

que dan las secantes que parten de G.

Además

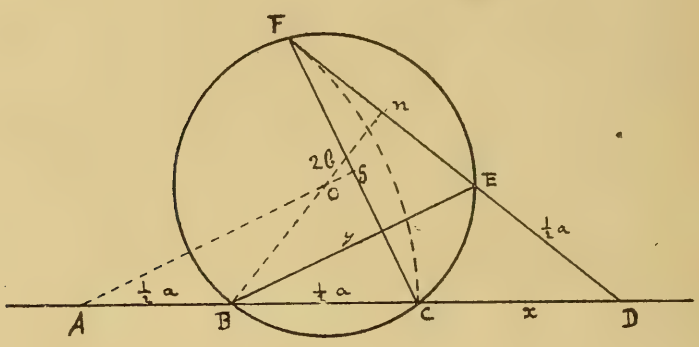
$$\frac{AA' = 2b}{OD = x} = \frac{y}{\frac{1}{2}a}, \qquad \text{o sea,} \qquad xy = ab,$$

que con la anterior da por eliminación de y la clásica ecuación

$$x^3 = ab^2.$$

También llegó Newton a resolver el problema por medio de la *concoide circular* (fig. 5.ª); sobre una recta AD se toma para ello $AB = BC$, ambas iguales a la mitad del segmento

F.ª 5.ª



mayor a. Con $AC = a$ por radio, haciendo centro en A, se traza el arco CF, cuya cuerda sea $2b$ (doble del segmento menor). Haciendo pasar una circunferencia por los tres puntos B, C, F, se la toma por base de una concoide circular de polo F, intervalo $= \frac{1}{2}a$, y con ella se marca el punto D. DC será entonces una de las medias. Llamémosla x, la otra y será BE. Los triángulos semejantes BDE, FCD dan, desde luego,

$$x \,.\, y = ab.$$

Del BDE se saca también

$$\overline{BD}^2 = y^2 + \frac{1}{4}a^2 + a \times nE,$$

pero

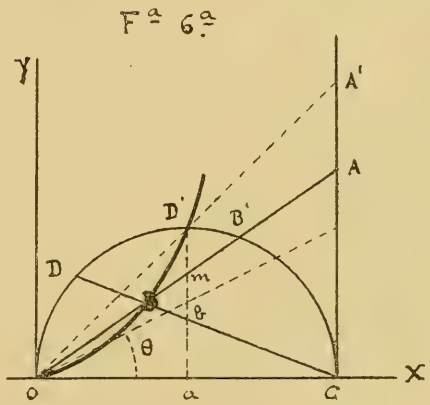
$$BD^2 = \left(\frac{1}{2}a + x\right)^2.$$

Los triángulos ACS y BnE dan

$$nE = \frac{by}{a};$$

de todo ello resulta la ecuación $x^3 = ab^2$, que justifica la solución.

Diocles empleó su *cisoide recta* para resolver este problema. Se construye esa curva tomando por base (fig. 6.ª) un círculo ODC, por origen ó polo el extremo O de un diámetro, desde el cual se tiran secantes que se detienen en la tangente CA'. Las partes externas de estas secantes son los valores de los radios vectores contados sobre ellas, es decir, que el *radio* cero, corresponde a la parte externa de OC, que es cero también; el vector OB es igual a la $B'A$, el OD' a la $D'A'$, etc. Tendrá, por debajo de OC, otra rama simétrica con ésta y ambas por asímptota común la tangente CA'.



Para nuestro objeto basta con el trozo que contiene la figura 6.ª Su ecuación es la traducción de lo hecho para construirla,

$$\rho = \frac{2a}{\cos\theta} - 2a\cos\theta,$$

siendo a el radio del círculo. En coordenadas rectangulares, respecto a los ejes OX, OY, sale de la relación escrita esta otra, haciendo las sustituciones conocidas,

$$x^3 = y^2(2a - x).$$

Esta *cúbica,* por su estructura, indica ya que podrá aprovecharse para resolver el problema de las dos *medias.*

Si suponemos que el radio a del círculo es uno de los segmentos y por el centro a se levanta la perpendicular aD', tomando sobre ella $ab = b$ que sea el otro segmento, y otra magnitud $am = m$, tal que se tenga

$$m^3 = a^2 b, \qquad [1]$$

las om y cb se cortarán necesariamente en un punto de la curva. En efecto, la Om tiene por ecuación

$$y = \frac{m}{a} x \quad \text{la} \quad cb, y = -\frac{b}{a}(2a - x).$$

Eliminando entre ellas, y la [1], las cantidades m, b que particularizan la intersección, resulta la ecuación de la *cisoide*

$$x^3 = y^2(2a - x).$$

Si recíprocamente tomamos por base un círculo de radio a igual al segmento mayor, por origen el extremo de un diámetro suyo y se construye la cisoide de Diocles, sobre la perpendicular aD' una magnitud $ab = b$, la recta cb cortará a la cisoide en un punto B tal que su radio vector prolongado cortará a la aD' en un punto m, tal que $m^3 = a^2 b$.

La magnitud $am = m$ será, por consiguiente, una de las medias.

Grupo 3.° *Solución por secciones cónicas.*

A nadie extrañará que Menecmo, a quien se atribuye la invención de esas curvas, y Apolomio que tanto escribió sobre ellas, pensaran en aprovecharlas para resolver este y otros muchos problemas.

Descartes, más tarde, enunció un teorema que pusieron en claro Newton y Sluze, a saber: que las raíces de las ecuaciones de tercero y cuarto grado podían construirse gráficamente por intersección de dos cónicas.

Pensaba Descartes, que si era posible resolver un problema empleando sólo ecuaciones de segundo grado, no debería apelarse a otras de grado superior; pero con razón replicó luego Newton, que poco importaba el grado si la curva era de más fácil construcción.

El problema de la *duplicación* del cubo, o el de dos medias proporcionales entre dos segmentos dados, depende, como hemos visto, de una sencilla binomia de tercer grado; pero no sabiendo construir una raíz cúbica con la regla y el compás, era natural se ideasen todos los medios que se han ideado para conseguirlo, y no deja de ser de interés el de la combinación de ecuaciones de segundo grado con dos variables. La eliminación de una de ellas conducirá a una ecuación final del cuarto grado; pero haciendo que las curvas tengan una raíz común conocida de antemano, podrá reducirse la ecuación final a otra de tercero. Identificada ésta con la que resuelva el problema, se sacan las condiciones suficientes para hallar los coeficientes indeterminados y construir las cónicas; a veces conseguiremos que una de ellas se fije de antemano, por ejemplo, que sea un círculo de radio y centro conocidos. Las *razones iguales* que planteaban el problema eran éstas:

$$\frac{a}{x} = \frac{x}{y} = \frac{y}{b},$$

que en realidad son tres ecuaciones sencillas de segundo grado,

$$ay = x^2; \quad xy = ab; \quad y^2 = bx.$$

Estas combinadas dos a dos indican ya tres maneras distintas de resolver el problema: con *dos parábolas* de ejes perpendiculares o combinando cada una de éstas con la *hipérbola* referida a sus asímptotas, que indica la ecuación de en medio.

Todos esos procedimientos conducen a la binomia clási-

ca, sin más que suprimir la raíz *cero*, cuando resulta de cuarto grado la ecuación final.

En la resolución explicada en la figura 3.ª podría suprimirse el tanteo, porque la recta AB, que resuelve el problema, es prolongación de la cuerda $a'n$ del círculo circunscrito al rectángulo de los segmentos, y los extremos de esa cuerda son intersecciones del mismo círculo con la *hipérbola*, que pasa por el punto a' y tiene por asímptotas los lados prolongados del rectángulo de los segmentos ab, bb'.

Referida a ellos como ejes tendría la forma

$$XY = ab.$$

El punto a' tiene por coordenadas, respecto a esas asímptotas, los lados del rectángulo y, por tanto, satisfacen a esa ecuación. Las coordenadas del punto n son los lados de otro rectángulo: el $nGn'b$, que precisamente tienen por valores los que, al resolver el problema por tanteo, llamamos x e y, porque evidentemente son iguales los triángulos nBn', $Aa'a$, por estar los puntos A, B equidistantes del centro.

Lo mismo pasará a los AnG y $Ba'b'$; luego también las coordenadas del punto n satisfacen a la supradicha ecuación. Como también esos puntos $a'n$ corresponden al círculo O, la intersección de las dos curvas dará, sin tanteo, la posición precisa de la AB, de modo que se cumpla la condición $OA = OB$, que resuelve el problema.

Veamos algún caso en que escribiendo las curvas a nuestro gusto, pero dejando sus coeficientes indeterminados, pueden éstos ser conocidos por las ecuaciones de condición que resultan del problema mismo.

Sean las curvas, que nos van a resolver el problema, una parábola referida a su eje $y^2 = px$ y un círculo

$$x^2 + y^2 - 2mx - 2ny = 0,$$

referidas ambas a los mismos ejes rectangulares. Vamos a

servirnos de ellas para hallar dos medias proporcionales entre dos segmentos dados, a, b.

Eliminando entre ambas la coordenada y, tendremos:

$$x^2 + px - 2mx = 2n\sqrt{px}$$

Haciendo ésta racional y dividiendo por x resulta:

$$x^3 - 2(p - 2m)x^2 + (p - 2m)x = 4n^2p.$$

Identificada con la clásica $x^3 = a^2b$ da las siguientes ecuaciones de condición:

$$p - 2m = 0, \quad 4n^2p = a^2b.$$

Como hay aquí más incógnitas que ecuaciones, daremos a una el valor que nos plazca. Hagamos $p = b$; resultará:

$$m = \frac{b}{2}; \quad n = \frac{a}{2},$$

y con esto la *parábola* será

$$y^2 = \frac{b}{2}x;$$

el círculo:

$$x^2 + y^2 - bx - ay = 0.$$

Aquélla es de fácil construcción, conocidos su foco y su directriz, que se deduce de su parámetro conocido también $\frac{b}{2}$, el círculo tendrá por coordenadas del centro $\frac{b}{2}$, $\frac{a}{2}$, y el radio, es la distancia al origen, el problema, quedará completamente determinado.

GRUPO 4.° *Empleo de curvas: una, por lo menos, de grado superior al 2.°*

Aquí cabrían los procedimientos en que se hace uso de *lugares geométricos,* que son curvas de grado superior al de

las cónicas. Mencionaremos alguno que requiera la intersección de una recta o un círculo, con otra curva de grado más elevado, distinta de las principales clásicas, ya empleadas.

La curva llamada *folium simplex*, $a(x^2+y^2)^2 = b^2x^3$, en la que suponemos que a y b son los segmentos dados, sirve a nuestro objeto sin más que cortarla por el círculo:

$$x^2+y^2=b^2.$$

Se ve que ejecutando esa operación, las abscisas resultantes satisfacen a la ecuación $x^3 = ab^2$.

La dificultad está en construir la curva. De ordinario hay más facilidad para hacerlo obteniéndola en coordenadas polares. Aquí, llamando ρ al radio vector, θ al ángulo que forma con el eje polar (que suponemos sea el que en las coordenadas rectangulares se ha tomado para eje de las x), tendremos:

$$a\rho^4 = b^2\rho^3\cos^3\theta, \quad \ldots,$$

de donde

$$\rho = \frac{b^2}{a}\cos^3\theta.$$

Sabido es que las potencias sucesivas de un *coseno* θ se hacen con relativa rapidez por proyecciones sucesivas del radio unidad sobre los lados que forman el ángulo θ.

Otras ecuaciones de mayor grado aún, pero de aspecto parecido, se pueden también emplear con éxito para esta clase de soluciones. Por ejemplo:

$$(x^2+y^2)^3 = a^2x^4,$$

que en coordenadas polares será

$$\rho^6 = a^2\rho^4\cos^4\theta;$$

se reduce a

$$\rho^2 = a^2\cos^4\theta,$$

de donde:

$$\rho = a \cos^2 \theta. \qquad [1]$$

Aquí puede hacerse, con ventaja, una mezcla de las dos clases de coordenadas para resolver gráficamente el problema, poniendo por $\cos \theta = \frac{x}{\rho}$, tendremos $\rho^3 = ax^2$, ..., lo que nos dice que, construída la curva, lo que es fácil con la ecuación polar [1], el radio vector de cada uno de sus puntos es *media* proporcional entre el parámetro a, que puede ser uno de los segmentos dados y la *abscisa* de ese punto tomadas en coordenadas rectangulares.

Los procedimientos que acabamos de mencionar sugieren la idea de lo que podríamos hacer para resolver el problema de las n medias.

Tomaríamos la ecuación $a(x^2 + y^2)^n = b^2 x^{n-1}$, que cortada por el círculo $x^2 + y^2 = b^2$, daría $ab^{2n} = b^2 x^{n-1}$, o $ab^n = x^{n-1}$, que dará una de las medias de la que podrían deducirse sucesivamente todas las demás.

Hacemos sólo de pasada esta observación para que se comprendan los recursos que da el procedimiento, y prescindimos de otros medios propuestos por Descartes, Fermat, Montucci, etc. Para no hacer este escrito demasiado largo diremos, sólo, para terminar este grupo, algo sobre la *duplicatriz* de Longchamps y la *mesolábica* de M. Viviani.

Aquélla es del género de las apuntadas.

$$x^3 = a(x^2 + y^2) \qquad [1]$$

que cortada por el círculo $x^2 + y^2 = b^2$ da la clásica $x^3 = ab^2$ que ya dice por sí sola que puede dar solución al problema que se persigue. La construcción de la [1] es fácil puesta en coordinados polares que es: $\rho^3 \cos^3 \theta = a\rho^2$ y se reduce a

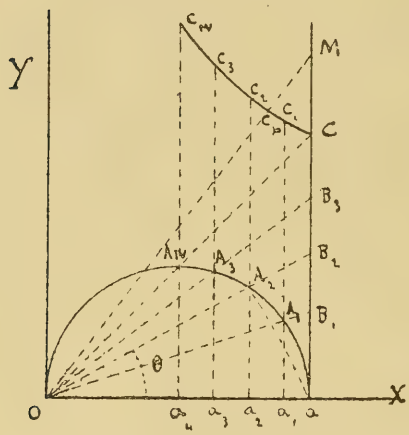
$$\rho = \frac{a}{\cos^3 \theta}$$

fácil de construir por puntos.

La *mesolábica* con su nombre indica ya el objeto; no es más que una hipérbola de tercer grado, que se construye como sigue (fig. 7.ª):

Sobre el eje OX se toma, a partir del origen O, la magnitud $Oa = a$. Sobre ella se traza un círculo. Por O se tiran secantes, Oa, OB, OB_2, OB_3, etc., que se detienen en la tangente aM. Esas secantes cortan a la circunferencia en los puntos a, A_1, A_2, ..., por los que pasan perpendiculares al diámetro Oa, tomando, a partir de ésta, sobre ellas magnitudes iguales a la secante misma, comprendida entre O y la tangente aM, en que las hemos detenido.

F.ª 7.ª



Así, pues, la ordenada del punto a será $aC = Oa$; la de a_2, trazada por A_2, será $a_2C_2 = OB_2$, etc. El eje Oy, por éste trazado, resultará asímptota de la curva, cuya ecuación se deducirá del modo empleado para fijar un punto suyo cualquiera, por ejemplo, del C_2, para el cual la abscisa y la ordenada son:

$$x = Oa_2 = a\cos^2\theta, \qquad y = A_2C_2 = OB_2 = \frac{a}{\cos\theta},$$

de las cuales sale

$$xy^2 = a^3.$$

Para hacer uso de esta curva supongamos que $Oa = a$ es uno de los segmentos. Si el otro es b, tómese sobre la tangente una magnitud $AM = \frac{a^2}{b}$. Unido M con O ten-

dremos la recta OM, cuya ecuación es

$$y = \frac{a}{b} x.$$

Cortará a la curva en un punto C_x, cuya abscisa se halla sustituyendo este valor de y en la curva, lo cual nos da

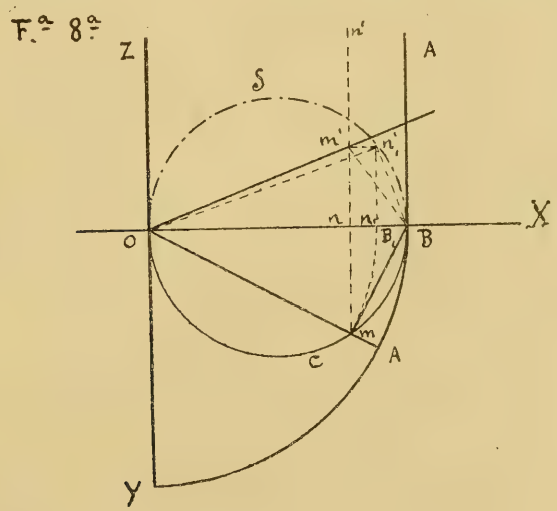
$$x^3 = ab^2;$$

luego la abscisa del punto C_x resuelve el problema.

Grupo 5.° *Solución por curvas de doble curvatura.*

Indicaremos, con algún detalle, la de Arquitas, filósofo pitagórico y matemático de buen ingenio que, allá en el siglo v, discurría esa solución, de que damos cuenta. Interpretamos lo dicho por aquél valiéndonos de la geometría *descriptiva* y de la *analítica*.

Sean (fig. 8.ª) OX, OY, OZ tres ejes rectangulares. YX



es el plano horizontal de proyección; ZX el vertical abatido sobre el horizontal.

Supongamos que OCB es un semicírculo en el plano

horizontal que pasa por el origen *O* de coordenadas y cuyo diámetro *OB* es igual al segmento mayor de los dados que llamamos *a*. Ese medio círculo puede representar la parte correspondiente de la traza y proyección de un *cilindro* vertical que en el plano *ZX* estará proyectado entre las dos generatrices extremas, que son las dos paralelas *OZ*, *BA*.

El semicírculo de trazos y puntos *OSB* (que así se marca para diferenciarlo del anterior), se supone situado en el plano vertical. No sólo no es prolongación del *OCB*, sino que forma con él un ángulo diedro recto, como los planos en que están situados.

Ese medio círculo *OSB*, girando alrededor del eje *OZ*, engendrará la parte correspondiente de un *toro*, cuyo círculo interior queda reducido al punto *O*. Del exterior tenemos en el plano horizontal el cuadrante *BAY*.

Cilindro y *toro* se cortarán según una *curva* de *doble curvatura* proyectada horizontalmente en la traza *OCB* del cilindro.

Determinemos un punto de esa curva, en proyecciones. Aparte de que, como él, podrían hallarse los demás, nos bastará para hacer ver cómo y con qué condiciones podríamos resolver con él este problema.

Todos los planos verticales que pasan por el eje *OZ* cortan al toro según un meridiano; al cilindro, según la generatriz que pasa por *O* y según otra generatriz. Ésta y el meridiano nos darán ese punto que buscamos.

Sea el plano secante el vertical *ZOA*, que nos dará como sección en el cilindro la generatriz proyectada horizontalmente en *m*, verticalmente en *nn'*.

Al toro le cortará según un meridiano circular proyectado horizontalmente en *OmA* y verticalmente sobre una elipse, que no hay necesidad de trazar. Basta con que hagamos girar el plano *ZOA* alrededor de *ZO* y llevaremos el meridiano a confundirse en el plano vertical con el semicírculo

de trazos y puntos, y la generatriz proyectada en m se colocará con ese giro sobre la vertical $n_1 n'_1$.

El punto de intersección de *generatriz* y *meridiano* será, pues, el n'_1 sobre el plano vertical. Deshecho el giro n'_1 irá por una paralela a OX a colocarse sobre $n n'$ en m' y n_1 a m. Luego, en resumen, el punto m, m' es en proyecciones uno de la intersección del *cilindro* y el *toro*.

Supongamos ahora unido ese punto m, m' con el origen O. La recta de unión tendrá por proyecciones Om, Om'. Esta misma recta que está en el plano ZOA, girada con él, sobre el vertical, será la On'_1. En esa posición el triángulo $On'_1 B$ nos da

$$\overline{On'_1}^2 = On_1 \times OB = On_1 \times a,$$

y puesto que $On_1 = Om$, podemos escribir:

$$\overline{On'_1}^2 = Om \times a. \qquad [1]$$

También en el círculo que está en el plano horizontal tenemos un triángulo rectángulo, OmB, que por la misma propiedad da

$$\overline{Om}^2 = On \times a. \qquad [2]$$

Si llamamos b al segmento menor dado, $\frac{b}{a}$ puede representar el coseno de un ángulo θ, y bien podría ser este ángulo el que la recta Om, Om' forma en el espacio con el eje OX, y como la proyección sobre este eje de aquella recta es evidentemente On y la verdadera magnitud de la misma recta vimos que era On'_1, podremos escribir:

$$\cos \theta = \frac{b}{a} = \frac{On}{On'_1},$$

de donde

$$On \times a = b \times On'_1.$$

La relación [2] con esto se convertirá en $Om^2 = b \times On'_1$, o lo que es igual:

$$\frac{On'_1}{Om} = \frac{Om}{b},$$

pero la [1] también da

$$\frac{a}{On'_1} = \frac{On'_1}{Om},$$

luego entre ambas

$$\frac{a}{On'_1} = \frac{On'_1}{Om} = \frac{Om}{b}.$$

Resulta de lo dicho que para cada punto de la intersección del *toro* y el *cilindro, su distancia al origen* O *y la proyección de esta distancia sobre el plano horizontal, son medias proporcionales entre los valores* a, b, *denominador y numerador del* $\cos\theta = \frac{b}{a}$ *o del coseno del ángulo que esa misma distancia forma con el eje* OX.

De esta notable propiedad resulta la manera de resolver el problema ideada por Arquitas. La relación de los dos segmentos $\frac{b}{a}$, $b < a$ se puede considerar como un $\cos\theta$.

Suponiendo un cono de revolución cuyo eje sea OX y el ángulo del eje con la generatriz sea θ, cortará en algún punto a la intersección del cilindro y del toro. La distancia de ese punto al origen y su proyección sobre el plano horizontal son las *medias* que se *buscan.*

Arquitas tuvo un discípulo llamado Eudoxio al que, según parece, ocurrió la idea de proyectar la intersección del *cono* y del *toro* sobre el plano horizontal.

Llamó a esa curva *kampila (kampülos* en griego es *curvus).* La ecuación que la representa la podemos dar analíticamente.

Ecuación del cono de revolución que teniendo por eje el OX, su generatriz, situada en el plano vertical, forma con él el ángulo θ, cuyo coseno sea $\frac{b}{a}$; la tangente nos la dará ésta relación:

$$\operatorname{tg}^2 \theta = \frac{a^2}{b^2} - 1.$$

Puede considerarse ese cono engendrado por un círculo de radio α variable que tenga por ecuaciones

$$y^2 + z^2 = \alpha^2, \qquad x = \beta,$$

cuyo centro esté constantemente sobre el eje OX y se apoye siempre en la generatriz, cuya ecuación será

$$x = z \operatorname{tg} \theta.$$

Por cortarse directriz y generatriz se verificará que

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha}{x} = \operatorname{tg} \theta, \qquad \text{o bien} \qquad \frac{\alpha^2}{x^2} = \frac{a^2}{b^2} - 1;$$

eliminando α entre ésta y la ecuación del círculo generador resulta la ecuación del cono:

$$y^2 + z^2 + x^2 = \frac{a^2}{b^2} x^2. \qquad [1]$$

El *toro* podemos suponerle engendrado por un círculo de radio variable α que teniendo siempre su centro sobre el eje OZ se mueva paralelamente al plano XY, apoyando constantemente sobre *otro círculo* fijo que sea tangente al eje Z y tenga su centro sobre el eje X.

Círculo generador, $x^2 + y^2 = \alpha^2$, $z = \beta$.

Círculo *director* de diámetro $= a$, $x^2 + z^2 - ax = 0$.

La abscisa de éste es constantemente el radio del círculo generador; por consiguiente

$$\alpha^2 + z^2 - a\alpha = 0.$$

Eliminemos entre ésta y el círculo generador la variable α; tendremos:

$$(x^2 + y^2 + z^2)^2 = a^2 (x^2 + y^2),$$

que es la ecuación del toro. Si entre ésta y la del *cono* [1] eliminamos z, tendremos la ecuación de la *kampila*

$$a^2 x^4 = b^4 (x^2 + y^2),$$

que puesta en coordenadas polares no es difícil de construir, porque se reduce a

$$\rho = \frac{b^2}{a \cos^2 \theta}.$$

Construída esa curva la podemos cortar por un círculo de radio $\rho = a \cos \theta$; eliminando entre ambos $\cos \theta$, se tiene:

$$\rho^3 = a b^2.$$

El radio vector de la intersección resuelve el problema.

PROBLEMA SEGUNDO

Trisección del arco o del ángulo.—Pudiera ser comprendido este problema en el más general de la división de un arco o de la circunferencia en un número cualquiera de partes iguales. Aquí debemos limitarnos a la *trisección*, aunque a veces, como en el problema anterior, haremos, de pasada, alguna consideración sobre el más general citado.

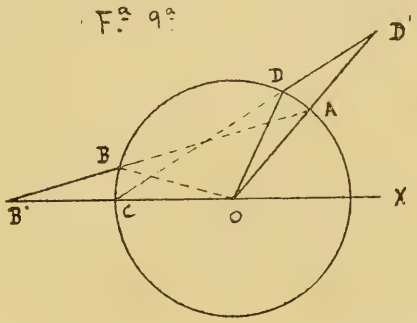
También reunimos las soluciones en cuatro **grupos** principales: por *tanteo*, por *curvas clásicas antiguas distintas de las cónicas*, por *empleo exclusivo de éstas* y por combinación de una cónica con *otra de grado superior*.

Como en el problema de las *medias proporcionales* formamos un quinto grupo, poniendo en él un solo procedimiento que exige *curvas de doble curvatura*.

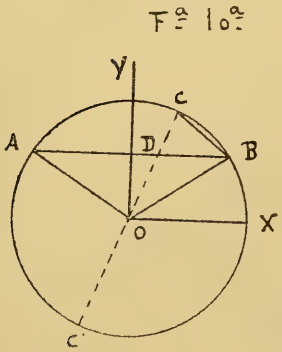
Recorreremos, con relativa rapidez, unos cuantos de los muchos procedimientos correspondientes a los cuatro primeros grupos, haciendo los cálculos y figuras, más necesarios para la mejor inteligencia.

GRUPO 1.° *Por tanteo.*

Se atribuye a Arquímedes uno de esos procedimientos que, bajo formas variadas, anda en libros y folletos. Se reduce (fig. 9.ª) a trazar el ángulo $A\,O\,X$, del cual se desea el *tercio*, con su vértice en el centro de un círculo O. Apoyando luego en A el borde $A\,B'$ de una regla, se la hace girar alrededor de él hasta que la parte $B\,B'$ de la misma comprendida entre el punto B, en que la regla corta a la circunferencia y el B', en que lo hace a la prolongación del otro lado $O\,X$ del ángulo, sea igual al radio.



En ese momento el ángulo B' es precisamente el *tercio* buscado, puesto que $A\,B\,O$ es igual a $2B'$, y, por tanto, $A\,O\,X = 3B'$.



El procedimiento de Arquímedes parece tenía una ligera variante respecto a éste. La regla $C\,D'$ se apoyaba en C, y alrededor de éste se le hacía girar hasta que $D\,D'$ era igual al radio. Entonces el ángulo D' igual $D\,O\,A$ es el *tercio buscado.*

Kinner (fig. 10) trazaba también el ángulo a trisecar $A\,O\,B$ con el vértice en el centro de un círculo, y la cuerda $A\,B$

que subtiende su arco. Se apoya luego una regla CC' en el centro, haciéndola girar hasta que la parte DB que intercepta en aquélla sea igual a la cuerda pequeña CB del arco que separa en la circunferencia. Entonces en el triángulo isósceles DCB los ángulos en D y en C son iguales y, por tanto, sus medidas,

$$\frac{1}{2} \text{arc } C'XB = \frac{180^2 - CB}{2} =$$

$$= \frac{1}{2} \text{arc } CB + \frac{1}{2} \text{arc } AC' = \frac{CB}{2} + \frac{180^\circ - AC}{2},$$

de donde resulta que

$$AC = 2CB,$$

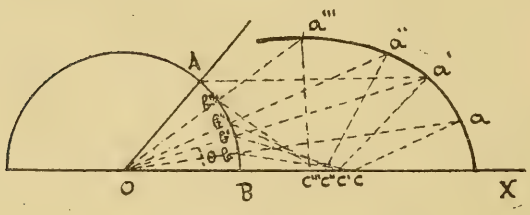
o, lo que es igual, que

$$CB = \frac{1}{3} ACB.$$

El matemático Ceva empleaba un procedimiento mezcla de tanteo con el de unos lugares geométricos especiales que él llamó *cicloides anómalas*.

Supóngase (fig. 11) un círculo O, y con su vértice en el

F.ª n.º 11.



centro un ángulo AOB, del cual se quiere una parte *alícuota*. Se construyen dentro de él otros menores, cuyos lados

se prolongan convenientemente. Tómese un compás con la abertura igual al radio de *O*. Del centro se pasa al punto *b*; del menor de los ángulos trazados; del punto *b*, con la punta que antes estaba en *O*, se pasa al *c*, y de éste, con la otra punta, al *a* sobre el lado *Ob* prolongado. Lo mismo se hace con *b'* en el otro ángulo que sigue; de *b'* se pasa a *c'*, y de éste a *a'*, y siguiendo de este modo se marca la *cicloide anómala a, a', a'', a''', ...*, que sólo sirve para trisecciones ..., pero ya se concibe que pueden formarse otras curvas análogas con mayor número de tránsitos del compás de un lado al otro; aquí sólo han sido tres y sirve para dividir el ángulo en tres partes iguales. Si hubieran sido *cinco*, por ejemplo, la curva trazada serviría para la división en cinco partes, y así sucesivamente.

Limitémonos a la trisección. Si por el punto *A* se traza una paralela al lado *OX* dará sobre la curva el punto *a'*, Con la abertura del compás igual al radio apoyando en *a'* pasaríamos sobre el lado *OX* a *c'* y de éste sobre la circunferencia al *b'*. El ángulo *b'OX* sería el tercio buscado, como fácilmente se ve por los triángulos isósceles que se van formando, tales como *a'b'c'* y el *c'b'O*. El ángulo *a'c'x* es igual al dado, y éste, por lo dicho, se ve que es triplo del ángulo *b'Oc'*.

Sin necesidad de esos tránsitos, ya se ve que uniendo el punto *a'* con el *O* tendríamos en *a'OX* el tercio que buscábamos.

Grupo 2.° *Por curvas clásicas principales antiguas distintas de las cónicas.*

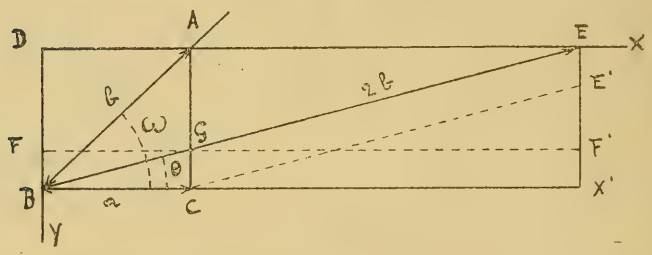
Indicaremos sólo cómo pueden aprovecharse para la trisección la *concoide de círculo* o caracol de Pascal, la *recta* o de Nicomedes, la *cuadratriz* de Dinostrato y *la espiral* de Arquímedes.

El tanteo explicado en la figura 9 se evita evidentemente con el empleo de la *concoide circular*. Bastaría tomar como

polos los puntos A o C, por base el círculo y por intervalo el radio. Podríamos con esto marcar los puntos B' y D' que resuelven el problema.

Empleo de la concoide recta.—Supongamos (fig. 12), que el ángulo ω de que se busca el *tercio* sea el ABC.

F.ª n.º 12.



Tomemos a capricho una magnitud BC sobre su lado inferior y llamémosla a. Terminemos sobre ésta el rectángulo $ADBC$ indicado; prolonguemos convenientemente sus bases. Tomando luego para polo el punto B, para base la AC, y por intervalo $2b$, o sea, el doble de la diagonal BA del rectángulo, podemos trazar un arco de la curva de Nicomedes, que nos dé el punto E sobre la base superior del rectángulo prolongada. Unido ese punto con el polo B el ángulo $EBX' = \theta$ es el tercio del ω dado.

En efecto,

$$b \operatorname{sen} \omega = (BG + 2b) \operatorname{sen} \theta = EX'.$$

Sustituyendo por b, $\dfrac{a}{\cos \omega}$, por BG, $\dfrac{a}{\cos \theta}$ resultará, después de ligeras operaciones,

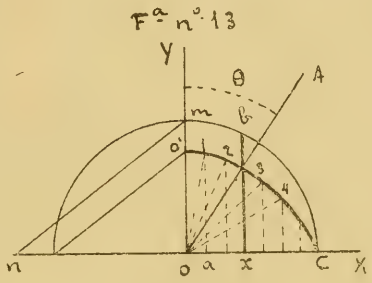
$$\operatorname{sen} \omega \cos \theta - \cos \omega \operatorname{sen} \theta = 2 \operatorname{sen} \theta \cos \theta,$$

o lo que es igual,

$$\operatorname{sen}(\omega - \theta) = \operatorname{sen} 2\theta, \quad \text{luego} \quad \theta = \frac{1}{3}\omega.$$

Hipias empleó para resolver este problema una curva especial, que más tarde tomó el nombre de *cuadratriz* de Dinostrato.

Éste, hermano de Menecimo, supo aplicarla para la cuadratura del círculo. De esa curva representa un trozo la figura 13. Es sabido que se construye trazando un círculo, dividiendo el cuadrante *mc* y el radio *OC* en el mismo número de partes iguales. Si esas partes se numerasen a partir de *m* las del cuadrante, a partir de *O* las del radio, con números iguales, servirían aquéllas para trazar radios y éstas para levantar sobre el *OC* perpendiculares. Las intersecciones de unas y otras que tengan el mismo número darán los puntos 0′, 1, · 2, · 3, ···, *C* de la curva.



Esta curva, en realidad, ampliado su concepto, tiene muchas ramas infinitas, como lo hizo ver M. Léotaud. Pero para nuestro objeto basta con ese trozo que en el cuadrante *YOX* hemos marcado en la figura. Su ecuación en coordenadas rectangulares se deduce del modo empleado para construirla.

Una recta tirada por el centro, formando con el eje *Y* el ángulo θ, como la *OA*, tiene por ecuación $y = \text{cotg}\,\theta\, x$; pero por construcción

$$\frac{Ox}{OC} = \frac{2\theta}{\pi}, \text{ o bien, } \frac{x}{r} = \frac{2\theta}{\pi}, \text{ luego } \theta = \frac{\pi}{2r}\, x,$$

y si $r = 1$, la ecuación de la curva será

$$y = x \cdot \text{cotg}\, \frac{\pi}{2}\, x.$$

Aun nos parece más sencilla en coordenadas polares y

mejor dispuesta para, sin acudir a los coeficientes diferenciales, dar, desde luego, el valor de la ordenada OO', que sirve para la cuadratura del círculo, en donde la volveremos a recordar.

Tomando por eje polar el OY tenemos que, según la definición, como hemos visto,

$$\frac{Ox}{OC} = \frac{2\theta}{\pi},$$

y si

$$OC = 1, \quad Ox = \frac{2\theta}{\pi},$$

y siendo

$$O3 = \rho, \quad Ox = \rho \operatorname{sen} \theta = \frac{2\theta}{\pi},$$

de donde

$$\rho = \frac{\theta}{\operatorname{sen}\theta} \cdot \frac{2}{\pi}.$$

Cuando θ se acerca a cero la razón del arco y del seno tiende matemáticamente a la unidad; luego para

$$\theta = 0, \quad \rho = \frac{2}{\pi},$$

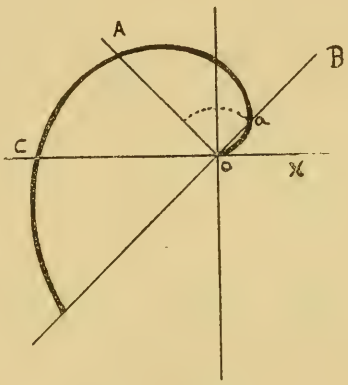
que ya indica cómo puede aprovecharse para hallar π.

Si sólo queremos emplearla como curva trisectriz, ya se ve que para trisecar un ángulo YOA bastará dividir la proyección Ox de la parte $0'3$ de la curva interceptada por el ángulo en tres partes iguales, levantar por el primer tercio a una perpendicular que cortará a la curva en 1; 01 será la recta que con eje OY forma el ángulo $\frac{1}{3}\theta$.

La *espiral* de Arquímedes es otra curva clásica que se presta por su modo de construcción para resolver este problema.

Como es sabido, se engendra por un punto O que se mueve con movimiento uniforme sobre una recta OX, a la vez que ésta gira alrededor del mismo origen O, con movimiento uniforme también.

Fig.ª n.º 14.



Resultará, pues, que los radios vectores y los ángulos polares serán proporcionales. Si se trata, por consiguiente, de dividir en tres partes iguales un ángulo AOX bastará tomar la tercera parte del *vector OA;* con ese tercio trazar un arco de círculo que cortará a la curva en *a;* el ángulo BOX será, por consiguiente,

$$\frac{1}{3} AOX.$$

Grupo 3.° *Empleo exclusivo de curvas de segundo grado.*

Vimos en el problema de las *medias* que las ecuaciones de tercero y cuarto grado pueden resolverse por la intersección de dos *cónicas*, y, a veces, se tiene la libertad de fijar una a capricho, que puede ser un círculo, o fijar ambas, dejando los coeficientes indeterminados, que se hacen determinados por las condiciones de la cuestión.

El problema de *trisección* se cifra en una ecuación de tercer grado, que liga el seno de un arco dado con el de su *tercio*. No es tan sencilla como la binomia, en que se funda la *duplicación del cubo*, pero también puede ser resuelta por medios análogos.

Hipérbola y círculo.—Volvamos a la figura 12. En vez de

hallar por un arco de *concoide recta* el punto E, que unido con B daba el ángulo θ, que resolvía el problema, haremos ver que con una *hipérbola* y un *círculo* se puede fijar otro punto E', que unido con C nos dé la CE', paralela a la GE, y, por tanto, el ángulo $E'CX'$ también resolverá el problema.

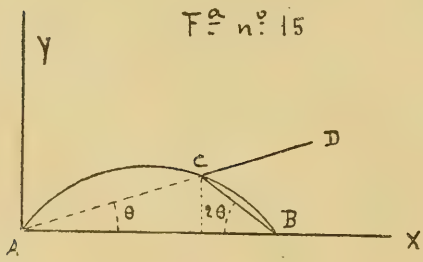
Desde luego E' está en un círculo de radio $= 2b$ y centro C. También pertenece a una *hipérbola* cuyas asímptotas son DX, DY, y de la que un punto es C. Llamemos K el área del rectángulo $ADBC$; la ecuación sencilla de tal hipérbola es $xy = K$ referida a ellas.

Las coordenadas del punto E' serán DE y EE', y el rectángulo que se puede formar con ellas es el mismo que el $FF'X'B$. Éste es equivalente al triángulo EBX' menos el EGF' más el FGB.

De los mismos componentes está formado el rectángulo $ADBC$, puesto que resulta de restar del triángulo DBE el AGE y añadirle el pequeño triángulo GBC. Luego el punto E' también satisface a la ecuación $xy = K$.

Allá por los tiempos de Teodosio *el Grande* existía en Alejandría el matemático y filósofo Papus, el cual también resolvía el problema por medio de una hipérbola y un círculo, como sigue:

Por los extremos de una recta AB (fig. 15) se trazan otras rectas que forman las que parten de un extremo A, por ejemplo ángulos θ, y las que arrancan de B ángulos dobles. Los puntos C de intersección se hallan sobre una hipérbola cuya ecuación, y por consiguiente todos los datos necesarios para trazarla, no es difícil determinar. Supongámosla dibujada y construyamos



sobre AB el arco ACB, capaz del *suplemento* del ángulo ACB, que se nos da para trisecar; ese arco cortará a la hipérbola en un punto C que resuelve el problema, puesto que el ángulo a dividir en tres iguales será el DCB y éste será igual a 3θ.

Veamos ahora cuál es el lugar de los puntos C.

Para simplificar, llamemos $2a$ a la magnitud AB. Tomando por ejes los marcados con las letras X, Y, las coordenadas del punto C son las de la intersección de dos rectas:

$$y = \operatorname{tg}\theta \times x, \quad y = -\operatorname{tg}2\theta\,(x - 2a) = \operatorname{tg}2\theta \times (2a - x),$$

de la que

$$\frac{y}{2a - x} = \frac{2\operatorname{tg}\theta}{1 - \operatorname{tg}^2\theta},$$

y eliminando entre ésta y la primera, $\operatorname{tg}\theta$, resulta:

$$3x^2 - y^2 - 4ax = 0.$$

(Concluirá.)

LA HOMEOMERIA

ENSAYO DE SISTEMATIZACIÓN DE LAS ANALOGÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

POR G. URBAIN

§ 1. Algunos cuerpos de la misma composición química tienen diferentes sus propiedades. Hechos de este orden han impresionado con justicia la imaginación de los químicos, que los comprobaron por vez primera. En una época en que el problema central de la Química era el de generalizar las leyes que presiden la composición cuantitativa de los cuerpos puros, se había formado la opinión de que las propiedades de los cuerpos dependían exclusivamente de su composición química, y parecía cosa extraordinaria que substancias dotadas de propiedades distintas pudiesen tener la misma composición. Había aquí ciertamente una idea nueva que fijar en la mente de los químicos de entonces y de los tiempos futuros, y así Berzelius, convencido de que toda idea nueva sólo se fija con una palabra nueva, propuso para aquella nueva noción la palabra *Isomeria.*

¿Será preciso extenderse mucho acerca de la importancia atribuída al concepto de isomeria? No lo pienso; pues todos los químicos saben a qué atenerse respecto de semejante punto. Siempre se considera de capital importancia teórica la isomeria, y todo el mundo está convencido de la necesidad de insistir acerca del hecho que cuerpos de la misma composición química pueden estar dotados de propiedades

distintas. Pero, desde el punto de vista de la investigación, no es la isomeria un problema central, en cuanto la composición de los cuerpos ha dejado de fijar exclusivamente la atención de los químicos. En la actualidad, el interés que atañe a las propiedades de los cuerpos sobrepuja al que se refiere a su composición, porque nadie duda de la validez de las leyes estequiométricas fundamentales, y en vez de inquirir la comprobación de estas leyes, los investigadores se apoyan en ellas como en las bases más firmes y seguras de nuestra ciencia actual. Hoy el estudio de las propiedades de los cuerpos y el de las relaciones existentes entre ellas se halla en pleno desarrollo. Constituye el solo objeto de la Química Física.

Tienen para nosotros las propiedades el mismo interés y alcance que los químicos de la primera mitad del último siglo concedían a la composición de los cuerpos. Nuestras indagaciones corresponden a las suyas, por decirlo así, simétricamente, y cuanto para ellos era notable al respecto de la composición de los cuerpos, lo es para nosotros en lo concerniente a las propiedades.

Es por esto por lo que podemos considerar digno de ser notado el hecho de que sean comunes las propiedades de algunos cuerpos, aunque difieran por su composición. Los hechos de este orden son, en la Química, extraordinariamente frecuentes. El isomorfismo, cuya importancia es bien notoria, entra como caso particular en el cuadro de los hechos englobados en la observación precedente, para los que propongo la palabra: «*Homeomeria*».

De tal suerte, la homeomeria es a las propiedades de los cuerpos lo que es la isomeria respecto de su composición.

Dos cuerpos son homeómeros cuando tienen propiedades comunes, aunque sea diferente su composición química.

Pero, en tanto que la isomeria es siempre rigurosa, la homeomeria nunca es sino aproximada. Dos cuerpos diferentes, atendiendo a su composición química, no tienen,

jamás, en absoluto, propiedades idénticas; pero estas propiedades pueden estar más o menos próximas. En algunos casos —y de ello son ejemplo las *tierras raras*— ciertas propiedades llegan a ser prácticamente idénticas; en otros casos estas propiedades están sólo muy próximas, conforme acontece en la triada cloro, bromo, iodo.

La homeomeria nunca es sino parcial y parece admitir toda suerte de grados. Emprender su estudio vale tanto como sistematizar las analogías físico-químicas, y la analogía es la palanca de todas las investigaciones. Esforzándose por sistematizar las analogías, se busca el poner en orden las ideas, el simplificar el esfuerzo de la inteligencia y el determinar las felices elecciones en el caos de las comparaciones que, más o menos fortuitamente, se presentan en el espíritu del investigador.

En lo que sigue trataré de demostrar cómo es posible abordar una cuestión bella de una manera realmente científica, porque, de buenas a primeras, si no puedo siquiera pretender resolver un problema tan vasto, podré, a lo menos, plantearlo.

§ 2. Primeramente es necesario distinguir entre las diferentes propiedades de un cuerpo. Algunas de ellas son estrictamente organolépticas, como el color, el sabor, el aspecto. Desde el punto de vista científico, semejantes caracteres sólo tienen un interés muy secundario; son, en verdad, útiles para el analista; pero sólo por excepción son numéricamente representables; al teorizador no le consienten fundamentar relaciones de analogía.

Bajo el nombre de «propiedades químicas» se considera la manera cómo un cuerpo se transforma, ya sea por otros cuerpos, ya sea por sí mismo, en determinadas condiciones. La determinación de las propiedades químicas constituye de esta manera, la Química misma. La palabra «propiedad» resulta, por lo tanto, poco apropiada a su objeto; el término preciso sería una traducción literal de la palabra

inglesa «*behaviour*» es decir, *manera de comportarse*, o si se quiere, «*comporte*».

En último análisis, es precisamente el *comporte químico* a lo que pretendemos alcanzar y lo que constituye nuestro objeto. Lo que vamos a considerar son los medios de lograrlo. En principio admitimos que el *comporte químico* de un cuerpo depende a la vez de su composición y de sus propiedades. Las que así se consideran no podrían ser el *comporte químico*, porque el principio de que partimos sería entonces una mera tautología. Lo que debemos considerar como propiedades son magnitudes susceptibles de medida, apropiadas para la experimentación cuantitativa. Además, estas propiedades deben ser generales, porque, sin esta cualidad, no permitirían comparar los cuerpos entre sí.

Es, pues, a tales órdenes de hechos muy generales a los que debemos encaminarnos. Los fenómenos energéticos se hallan en este caso, porque todos los cuerpos pueden ser el asiento de una transformación mecánica, térmica, eléctrica, etc. Lo que, desde este punto de vista, diferencia los cuerpos unos de otros, son los valores numéricos de los coeficientes diferenciales, tales como los de dilatación, de compresibilidad, calores específicos y calores latentes, etc., que presentan necesariamente todos los cuerpos. De esta manera los coeficientes energéticos se refieren a un grupo bien determinado de propiedades susceptibles de servir de términos de comparación de los cuerpos entre sí. Estas propiedades no son, de seguro, las únicas que se hallan en semejante caso; pero, de una parte, son las que presentan el mayor interés práctico, y de otra parte, son de las que podemos hablar con más conocimiento de causa, en el actual estado de la ciencia.

Debe notarse cómo las transformaciones químicas entran en la categoría de los fenómenos energéticos, y no es imposible definir los coeficientes químicos referentes a lo que,

hablando con propiedad, se debería denominar «propiedades químicas». A lo menos, para los fenómenos reversibles, el conocimiento de tales coeficientes diferenciales explicaría y consentiría prever el *comporte químico* en condiciones determinadas. Estos coeficientes químicos se expresarían necesariamente en función de las variables elegidas para representar el estado químico del cuerpo. Sábese cómo semejantes variables pueden ser divididas en dos grupos: factores de acción y factores de cantidad, los cuales entran por pares en la expresión de toda forma particular de la energía. De esta suerte, toda energía química puede ser representada por el producto de una masa por un potencial químico, o también por el producto de una concentración por un factor que representa, desde el punto de vista químico, lo que la entropia desde el punto de vista térmico.

La existencia de las relaciones entre los coeficientes energéticos de un mismo cuerpo la imponen, de un lado, las propias definiciones de estos coeficientes, y, de otro lado, los dos principios fundamentales de la Termodinámica. Por lo tanto, de las propiedades físicas de un cuerpo, o de un conjunto de cuerpos, dependen así las propiedades químicas de este cuerpo o de este conjunto.

El principio de dependencia de las diversas propiedades físicoquímicas que nos sirve como idea directora, está justificado, a lo menos en lo concerniente a las propiedades energéticas, por las sencillas consideraciones precedentes. Es sobre un tal terreno, actualmente muy sólido, donde conviene colocarse para sistematizar, en la Química, las analogías de los cuerpos.

§ 3. Las propiedades energéticas de un cuerpo, o de un sistema de cuerpos, son interdependientes. Estas dependencias se refieren: unas a las definiciones de los coeficientes mismos; resultan otras de los dos principios de la Termodinámica. De esta suerte se les pone en el caso de un sistema termo elástico, es decir, de un sistema encerrado en

un cuerpo de bomba, que no efectúa con el exterior sino cambios de orden térmico y mecánico. Desde el punto en que nos hemos colocado, estas relaciones adquieren un tan importante relieve, que debemos recordarlas aquí;

Sea:

$$F(p, v, T) = 0,$$

en donde p designa la presión, v el volumen y T la temperatura absoluta de un sistema termo elástico cualquiera.

Esta ecuación nos lleva a considerar seis coeficientes diferenciales:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v, \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p.$$

Entre ellos existen relaciones:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 1,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = 1,$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = 1.$$

Lo que reduce a tres el número de estos coeficientes que realmente debemos considerar. Mas, por otra parte, estos coeficientes no son independientes.

Tenemos, con efecto:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT, \qquad (1)$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT. \qquad (2)$$

De donde:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0. \qquad (3)$$

Establecido esto, pasemos revista a la definición de los diversos coeficientes termo elásticos.

Designando por dQ la variación de calor que el sistema cambia con el exterior en una transformación infinitamente pequeña, se puede plantear, conforme se elijan las variables independientes:

$$dQ = \lambda dv + kdp, \tag{4}$$

$$dQ = l dv + C_v dT, \tag{5}$$

$$dQ = hdp + C_p dT. \tag{6}$$

Estas ecuaciones definen los coeficientes térmicos de un sistema térmico-elástico, y son el número de seis:

C_v es el calor específico a volumen constante.
C_p es el calor específico a presión constante.
λ, el calor latente de dilatación a presión constante.
k, el calor latente de compresión a volumen constante.
l, el calor latente de dilatación a tempertura constante.
h, el calor latente de compresión a temperatura constante.

Combinando las ecuaciones (5), (1), (6), se obtiene:

$$h = l\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \tag{7}$$

$$C_p = C_v + l\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{8}$$

Combinando las ecuaciones (4), (2), (5), se obtiene.

$$l = \lambda + k\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \tag{9}$$

$$C_v = k\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{10}$$

Y teniendo en cuenta la ecuación (3):

$$\lambda = l + C_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p. \tag{11}$$

Pasemos a los coeficientes mecánicos.

α, coeficiente de dilatación a presión constante, está definido por la relación:

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \tag{12}$$

en la cual v_0 representa el volumen inicial del sistema.

β, coeficiente de compresibilidad a volumen constante, está definido por la relación:

$$\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v, \tag{13}$$

en la cual p_0 representa la presión inicial del sistema.

γ, coeficiente de compresibilidad a temperatura constante, está definido por la relación:

$$\gamma = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{14}$$

Pudieran también ser considerados, además, los coeficientes elásticos del sisfema mantenido en constante entropia; pero, en razón de su poco uso, los dejaremos de lado.

Combinando la relación (3) con las definiciones de los coeficientes elásticos precedentes se obtiene:

$$\beta\gamma v p_0 = \alpha v_0. \tag{15}$$

Combinando (8) y (12) se obtiene:

$$C_p = C_v + i\alpha v_0. \tag{16}$$

Combinando (11) y (8) se obtiene:

$$\lambda = l + \frac{C_v}{\alpha v_0}. \tag{17}$$

Combinando (7) y (14) se obtiene;

$$h = l\gamma v. \tag{18}$$

Combinando (9) y (14) se obtiene:

$$l = \lambda - \frac{k}{\gamma v}. \tag{19}$$

Combinando (13) y (10) se obtiene:

$$C_v = k\beta p_0. \tag{20}$$

Si ahora se combinan (16) y (17) se obtiene:

$$C_p = \lambda \alpha v_0. \tag{21}$$

Tales son las relaciones entre los coeficientes termo-elásticos que resultan estrictamente de sus definiciones, sin que hayan tenido que intervenir los mismos principios de la Termodinámica.

Las relaciones impuestas por el principio de la conservación de la energía, llamando A al equivalente térmico del trabajo, son:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial p} - \frac{\partial k}{\partial v} = A, \tag{22}$$

$$\frac{\partial l}{\partial T} - \frac{\partial C_v}{\partial v} = A \frac{\partial p}{\partial T}, \tag{23}$$

$$\frac{\partial h}{\partial T} - \frac{\partial C_p}{\partial p} = A \frac{\partial v}{\partial T}, \tag{24}$$

En fin, las relaciones impuestas por el principio de Carnot son:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial p} - k \frac{\partial T}{\partial v} = AT, \tag{25}$$

$$l = AT \frac{\partial p}{\partial T}, \tag{26}$$

$$h = AT \frac{\partial v}{\partial T}, \tag{27}$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial p} = AT \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}, \tag{28}$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial v} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}. \tag{29}$$

Conforme se ve, estas relaciones son muy numerosas; crecen a medida que aumenta el número de las variables, que es en particular el caso de los sistemas químicos. Resulta, pues, incontestable que todas las propiedades energéticas dependen unas de otras y que, en especial, el *comporte químico* de un cuerpo depende de sus propiedades térmicas y mecánicas. Estas últimas pueden, por lo tanto, ser una base para sistematizar las analogías químicas.

§ 4. Vamos a deducir de lo que precede una consecuencia notable, susceptible de precisar la noción de homeomeria.

Desde un punto de vista termo elástico, el conocimiento de las propiedades de un cuerpo se reduce al de nueve coeficientes; pero, como existen relaciones necesarias entre estos diversos coeficientes, bastará conocer un número más restringido de ellos para conocerlos todos.

En la definición de estos nueve coeficientes intervienen tan sólo las cuatro magnitudes siguientes: Q, p, v, T, o sus derivados. Las nueve definiciones de estos coeficientes representan nueve ecuaciones, entre las cuales la relación (3) establece una dependencia. El conocimiento de cuatro coeficientes debe, por lo tanto, bastar para asegurarnos el de todas las propiedades termo elásticas del cuerpo.

Habrá ventaja evidente en elegir, entre los nueve coeficientes, aquellos cuya determinación experimental es de uso corriente; los dos calores específicos, el coeficiente de dilatación y el coeficiente de compresibilidad. Con efecto, supongamos que se conocen C_v, C_p, α y β, las cuatro relaciones siguientes permiten fijar el valor de las otras cinco:

$$\beta\lambda v p_0 = \alpha v_0,$$

$$C_p = C_v + l\alpha v_0,$$

$$C_p = \lambda\alpha v_0,$$

$$C_v = k\beta p_0,$$

Resulta de aquí que si dos cuerpos tienen cuatro coeficientes termo elásticos iguales, admiten la misma ecuación característica.

En la Química es ventajoso referir los coeficientes, no a la unidad de masa, sino a la masa molecular. Por consiguiente, si dos cuerpos tienen a la vez el mismo volumen molecular y los cuatro coeficientes precedentemente definidos iguales, se confundirán rigurosamente desde un punto de vista termo elástico; su homeomeria termo elástica será completa. Desde cualquiera otro punto de vista, serán más o menos homeómeros; en particular desde el punto de vista químico tendrán, en general, analogías muy estrechas. Tratándose de un sistema químico podría hacerse la demostración que acaba de indicarse al respecto del caso más sencillo de un sistema estrictamente termo elástico; pero semejante tarea nos llevaría a cálculos muy largos, de los cuales el estado actual de nuestros conocimientos no es a propósito para poder sacar un partido práctico inmediato. Por esta razón he de concretarme, en este primer ensayo, a la homeomeria termo elástica de cuerpos del mismo volumen molecular.

§ 5. Consideremos tres cuerpos muy próximos: el cloro, el bromo y el iodo. En estado gaseoso estos cuerpos son ciertamente homeómeros; tienen los mismos volúmenes moleculares (ley de Avogadro), los mismos coeficientes de dilatación (ley de Gay-Lussac), los mismos coeficientes de compresibilidad (ley de Mariotte), los mismos calores específicos moleculares, igual que a presión constante a volumen constante (ley de Neumann).

Es infiinitamente probable que estos mismos caracteres de homeomeria se hallen en los citados cuerpos en estado líquido y en estado sólido, y también en los sistemas de fases múltiples que cada uno de ellos puede formar; pero es punto que los datos actuales no permiten afirmarlo. Los sistemas que aquellos cuerpos pueden formar con el hidrógeno son asimismo y sin duda homeómeros, porque en los ácidos clorhídrico, bromhídrico y iodhídrico se encuentran los caracteres esenciales de la homeomeria.

Cuanto se dice tocante a los halógenos podría repetirse para todos los elementos de una misma familia natural. Así parece bien claro que, en la Química, toda sistematización se funda en relaciones de homeomeria, sólo que, en lugar de haber procedido de la manera metódica indicada en el análisis precedente, se ha seguido el camino empírico, que es el de los balbuceos de toda ciencia.

§ 6. El isomorfismo aparece como un caso muy particular de la homeomeria. En efecto, es claro que la sincristalización no resulta posible sino cuando los cuerpos pueden reemplazarse mutuamente en una misma red cristalina, lo que implica igualdad de volúmenes moleculares. La red no puede resistir a la acción del calor sino cuando los cuerpos se dilatan de la misma manera; a las acciones mecánicas sino cuando los cuerpos se comprimen de la misma manera, etc. Son éstas, precisamente, relaciones de homeomeria.

M. Duhem (*), apoyándose en la teoría del potencial termodinámico, ha deducido de su estudio acerca del isomorfismo que la sincristalización de dos especies químicas implica, en igualdad de condiciones de temperatura y presión:

El mismo volumen molecular.
El mismo coeficiente de dilatación a presión constante.
El mismo coeficiente de dilatación a volumen constante.

(*) *Le potentiel thermodynamique et ses applications,* pág. 161.

El mismo coeficiente de compresibilidad.
El mismo calor específico molecular a presión constante.
El mismo calor específico a volumen constante.

Hay aquí todavía mayor número de condiciones que las necesarias para que dos cuerpos tengan todos sus coeficientes termo elásticos iguales dos a dos (§ 4).

Por esto mismo, dos cuerpos sincristalizables son homeómeros. Pero la homeomeria no implica necesariamente ni la sincristalización ni siquiera la identidad de las formas cristalinas. La noción de la homeomeria es mas general que la del isomorfismo.

Dos cuerpos amorfos, dos líquidos, dos sistemas polifásicos, pueden ser homeómeros; para ellos no es preciso el isomorfismo. Pero la sincristalización, gracias a los resultados de Duhem, ahorra medir toda la serie de constantes, cuya determinación impondría mi teoría de la homeomeria. Hay aquí una observación de un valor práctico considerable.

§ 7. Es ahora el momento de decir algunas palabras tocante a la ley de Mitscherlish, contra la que se ha escrito mucho en estos últimos años.

Si el isomorfismo, y en particular la sincristalización, resultan de relaciones de homeomeria, es lógico que la mayoría de los casos de isomorfismo se refiera a cuerpos de la misma constitución, sobre todo si se trata de elementos que den origen, en sus diversos compuestos, a multiplicados casos de isomorfismo. Esto se refiere a que las relaciones de homeomeria que presentan los cuerpos de una misma familia natural se extienden generalmente a los sistemas que los cuerpos pueden formar con uno o varios cuerpos de otra familia (§ 5). Veremos que, en efecto, la elección de los pesos atómicos reposa estrictamente sobre relaciones de homeomeria.

Pero los compuestos de constitución muy diferente pueden también ser homeómeros y también isomorfos. Tal po-

sibilidad, no resultante de la homeomeria de los constituyentes de estos compuestos, es tan rara, que se le puede tener por enteramente fortuita.

El enunciado de Mitscherlish no es una ley, sino una regla que permite elegir un peso atómico entre muchos equivalentes posibles.

§ 8. Terminaremos este primer estudio demostrando que la teoría atómica sólo tiene como base experimental relaciones de homeomeria, y que a una tal excelencia debe su coherencia y su buen éxito.

Descansa la teoría atómica actual sobre dos definiciones: la de la molécula y la del átomo. La definición de la molécula resulta de la hipótesis de Avogrado; el átomo químico se define en seguida como la cantidad más pequeña de un elemento que puede existir en una molécula. Resulta de la primera definición que la relación de la densidad de dos gases es igual a la relación de sus pesos moleculares. El peso molecular de un cuerpo se expresa por su densidad gaseosa con relación al doble de la del hidrógeno, elegida como unidad. Conociendo el peso atómico de un cuerpo y los pesos atómicos de todos sus constituyentes, menos uno, se puede deducir un valor *máximo* del peso atómico de este último constituyente. Luego de haber determinado la densidad de vapor del mayor número de derivados posible de un mismo elemento, se elige como peso atómico del mismo el menor valor de los valores máximos obtenidos.

A seguida de esta exposición, breve y estrictamente didáctica, se presentan las analogías como consecuencias de la *realidad* (?) de la teoría.

Si la teoría atómica estuviese contenida en esta seca exposición, se reduciría a un puro verbalismo. Su contenido es de otra manera viviente, y así lo encontramos en la historia de tan bello asunto. Y la historia nos enseña que la elección de los pesos atómicos ha tenido siempre la analogía por guía. Las vacilaciones consistieron tan sólo en la

elección de las analogías; pero es claro que, si la teoría es congruente, es porque, en definitiva, las analogías estuvieron bien elegidas. Luego es manifiesto que estas últimas se reducen, en suma, a relaciones de homeomeria.

En efecto: ¿por qué se han elegido los gases para definir la molécula química? Porque todos los gases admiten sensiblemente la misma ecuación característica, lo cual significa que todos los gases tienen sensiblemente el mismo coeficiente de dilatación (ley de Gay-Lussac) y el mismo coeficiente de compresibilidad (ley de Mariotte).

Estas identidades son relaciones de homeomeria.

¿Por qué se ha elegido el isomorfismo como criterio para la elección de un peso atómico entre muchos equivalentes posibles? Porque los cuerpos isomorfos tienen un conjunto de propiedades comunes, que sean homeómeros estrictamente, desde un punto de vista termo elástico, o bien a lo menos parcialmente, desde un punto de vista químico. En fin: ¿por qué se ha apelado tan a menudo a la ley de Dulong y Petit? Porque esta ley expresa que los cuerpos simples, en estado sólido, tienen sensiblemente el mismo calor atómico, lo cual es también una relación de homeomeria.

La coherencia del sistema de pesos atómicos, deducidos de las densidades gaseosas, de los calores específicos y del isomorfismo, reside en que estos criterios se refieren y apuntan, más o menos claramente, a coeficientes térmicos y elásticos, entre los que existen relaciones necesarias. Lo que es coherente en este sistema son estas relaciones inevitables.

Espero haber así demostrado que la elección de los pesos atómicos disimulaba hasta aquí su origen en lo que he llamado homeomeria, que se debe considerar como la guía más segura para las investigaciones de las relaciones físico-químicas de toda especie.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

Págs.

I.—Fototropia de los sistemas inorgánicos, por *José Rodríguez Mourelo*..... 453

II.—Algo sobre los tres problemas principales insolubles, con el solo auxilio de la regla y el compás ordinario, por *Nicolás de Ugarte*. (Concluirá.)..... 469

III.—La Homeomeria (ensayo de sistematización de las analogías físico-químicas), por *G. Urbain*..... 506

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 12 pesetas en España y 12 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **1,50 pesetas.**

546.46

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV—NÚMERO 9

MARZO DE 1917

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA DE FORTANET
CALLE DE LA LIBERTAD, 29
1917

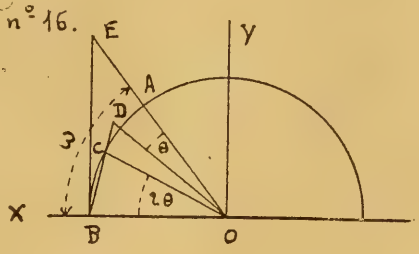
ALGO SOBRE LOS TRES PROBLEMAS PRINCIPALES INSOLUBLES CON EL SÓLO AUXILIO DE LA REGLA Y EL COMPÁS ORDINARIO

POR NICOLÁS DE UGARTE

(Continuación.)

También el matemático Chasles ha dado a conocer otra *hipérbola trisectriz* (fig. 16).

En el centro O de un círculo se traza el ángulo a trisecar AOB, se forman con el lado OA ángulos θ y con el OB dobles, como se indica.



Las cuerdas BC de éstos se prolongan hasta encontrar en D al lado inferior de los primeros. Esos puntos D forman la hipérbola indicada. Según esta construcción los puntos E y B pertenecerán a la curva. La intersección de esa curva con el círculo O será necesariamente el que resuelve el problema.

Escribamos, como en el caso anterior, las ecuaciones de las dos rectas cuya intersección nos da un punto D, llamando para simplificar ω el ángulo dado, y haciendo $OB = 1$.

Recta OD:

$$y = \operatorname{tg}(\omega - \theta)\, x \qquad [1]$$

Recta BD, que pasa por los puntos

$$B\begin{cases} x = 1 \\ y = 0 \end{cases} \qquad C\begin{cases} x = \cos 2\theta \\ y = \operatorname{sen} 2\theta \end{cases}$$

$$y = \frac{\operatorname{sen} 2\theta}{\cos 2\theta - 1}(x - 1),$$

que se reduce a

$$y \operatorname{tg} \theta + x - 1 = 0, \qquad \text{de donde} \qquad \operatorname{tg} \theta = \frac{1 - x}{y};$$

si en la [1] hacemos $\operatorname{tg} \omega = K$, podemos escribirla así:

$$y\,(1 + K \operatorname{tg} \theta) = x\,(K - \operatorname{tg} \theta),$$

y poniendo en ella el valor de $\operatorname{tg} \theta$ para eliminar θ, que particulariza el punto D, resulta:

$$y^2 - x^2 - 2Kxy + Ky + x = 0.$$

El método general indicado por Descartes puede aplicarse aquí, ya que el problema de trisección está cifrado en una *cúbica* en que generalmente se toma por incógnita el seno del tercio del ángulo

$$\operatorname{sen} \theta = 3 \operatorname{sen} \frac{1}{3}\theta - 4 \operatorname{sen}^3 \frac{1}{3}\theta,$$

o bien,

$$\operatorname{sen} 3\theta = 3 \operatorname{sen} \theta - 4 \operatorname{sen}^3 \theta.$$

Referida ésta al radio unidad y tomando por incógnita la cuerda del arco 2θ, llamando c al seno del arco dado, que le decimos ahora 3θ, se puede dar a la ecuación esta forma algebraica:

$$x^3 - 3x + 2c = 0. \qquad [1]$$

Con una parábola bien sencilla, $y = x^2$, y un círculo que pasa por el origen, tal como

$$x^2 + y^2 - 2ax - 2by,$$

de coeficientes indeterminados, se resuelve el problema. Eliminemos y entre ambas; tendremos, después de dividir por x:

$$x^3 + (1 - 2b)\,x - 2a = 0.$$

Identificada con la [1], resulta

$$1 - 2b = -3, \qquad -2a = 2c;$$

luego el círculo será:

$$x^2 + y^2 + 2cx - 4y = 0,$$

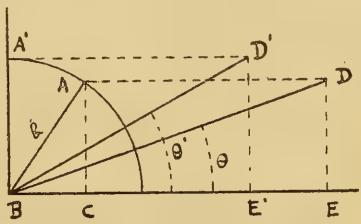
cuyos coeficientes son todos conocidos y se puede trazar.

Por este procedimiento ya se comprende cuán variadas podrán ser las soluciones.

GRUPO 4.°

En varios de los procedimientos indicados pudo llegarse a la solución con curvas especiales de grado superior al 2.°: lugares geométricos sugeridos por aquéllos. En la figura 12 vimos, por ejemplo, que podía resolverse el problema por medio de una *concoide recta* que suprimía el tanteo. Esa misma figura sugiere, con parecidas construcciones, otros lugares geométricos, ya fijando *a priori* el *tercio* de los ángulos, dejando la base $BC = a$ constante y variando por consiguiente la altura y diagonal de los rectángulos análogos al $ACBD$, o ya dejando siempre la misma, la diagonal $BA = b$, que será el radio de un arco de círculo (fig. 17). Si en ésta se trazan rectas BD, BD', ..., que formen los ángulos θ, θ', ..., y se tiran por los extremos de los radios A, A', ..., que forman ángulos 3θ, $3\theta'$, ..., paralelas a la

F.ª n.º 17.



base BC hasta cortar a los lados superiores correspondientes de los ángulos θ, θ', ..., se podrá con los puntos D', D, ..., formar una curva o lugar geométrico que puede servir de *trisectriz*.

Puede utilizarse ésta si se tiene trazada para el objeto, y traducirse en coordenadas rectangulares o polares si así conviene, y aun generalizarse el procedimiento para dividir un ángulo en n partes iguales.

Limitándonos a la trisección, se ve en la figura 17 que llamando b al radio constante y ρ a los *vectores* de los puntos D,

$$AC = b \operatorname{sen} 3\theta = DE = \rho \operatorname{sen} \theta,$$

de donde

$$\rho = \frac{b \operatorname{sen} 3\theta,}{\operatorname{sen} \theta} \quad \text{o bien,} \quad \rho = b\,(3 - 4 \operatorname{sen}^2 \theta).$$

que en coordenadas cartesianas será:

$$(x^2 + y^2)^3 = b^2 (3x^2 - y^2)^2$$

Si la constante en la figura 12 fuera la base $BC = a$, entonces en su análoga (fig. 17)

$$AC = a \operatorname{tg} 3\theta = ED = \rho \operatorname{sen} \theta,$$

de donde

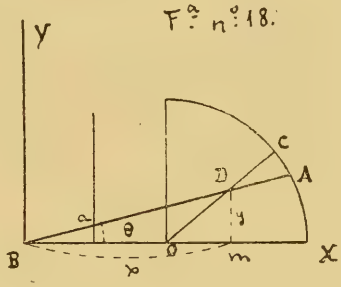
$$\rho = a \frac{\operatorname{tg} 3\theta}{\operatorname{sen} \theta}, \quad \text{o bien,} \quad \rho = a \frac{3 - 4 \operatorname{sen}^2 \theta}{\cos \theta\,(4 \cos^2 \theta - 3)},$$

que en cartesianas es

$$x\,(3y^2 - x^2) + a\,(3x^2 - y^2) = 0.$$

En la figura 18 está indicado el modo de construir otra *trisectriz* especial, que es la de Maclaurin. Sea BX el diámetro de un círculo O. Si por B se tiran rectas como la BA,

que forman ángulos θ, y otras por el centro O como la OC, que los forman iguales a 3θ, los puntos D de intersección están sobre una curva, que es la *trisectriz* de Maclaurin.



Esta curva en coordenadas polares, siendo B el polo y BX el eje polar, sale fácilmente igualando los dos valores de Dm, que se obtienen considerando los dos triángulos DOm y DBm, llamando r al radio del círculo O,

$$\rho \operatorname{sen} \theta = (\rho \cos \theta - r) \operatorname{tg} 3\theta,$$

en que poniendo por

$$\operatorname{tg} 3\theta = \frac{\operatorname{sen} 3\theta}{\cos 3\theta} \quad \text{sale} \quad \rho = r \frac{\operatorname{sen} 3\theta}{\operatorname{sen} 2\theta};$$

si se hace en ésta

$$3\theta = 2\theta + \theta \quad \text{y} \quad \operatorname{sen} 2\theta = 2 \operatorname{sen} \theta \cos \theta,$$

se puede poner el valor de ρ expresado por esta diferencia:

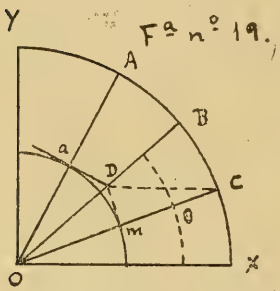
$$\rho = 2r \cos \theta - \frac{r}{2 \cos \theta}.$$

El minuendo de esta diferencia es en la figura la magnitud BA; el sustraendo será $DA = Ba$, que es la parte interceptada sobre el radio vector por la perpendicular levantada en el punto medio del radio BO.

Construída la curva de los puntos D y un ángulo COX para trisecar, el lado OC la cortará en un punto D, que unido con B nos dará en DBX el tercio de CXO.

No es tampoco difícil de construir por puntos la *trisectriz* ideada por M. Delange (fig. 19).

Se trazan ángulos BOX, que llamaremos θ, y su bisectriz OC con su vértice en el centro de un círculo O de radio $= r$.



Si por C se tira CD paralela a OX, D es un punto de la curva; su ecuación polar será:

$$OD = \rho = \frac{r}{2 \cos \frac{1}{2} \theta};$$

poniendo en ésta, como en todas estas transformaciones de polares a rectangulares,

$$\text{por } \rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \text{por } \cos \frac{1}{2} \theta = \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{2}},$$

$$\text{por } \cos \theta = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

se llega después de las precisas transformaciones a la ecuación cartesiana

$$r^4 = 4 (x^2 + y^2) (r^2 - y^2).$$

Si al radio lo tomásemos por unidad, quedaría reducida a

$$1 = 4 (x^2 + y^2) (1 - y^2),$$

pero conviene más la otra para evitar equivocaciones por entrar potencias de r. Para hacer uso de esa curva, después de trazada, se construirá el ángulo AOX a trisecar con su vértice en el centro O y sirviendo de lado inferior el radio $OX = r$. Ese ángulo se le supone $< 90°$.

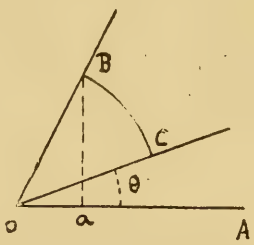
Se traza luego el círculo de radio $= \frac{1}{2} r$, que cortará el lado AO del ángulo en el punto a. Tirando por éste la tangente aD, cortará a la curva en el punto D, que unido con O resuelve el problema, puesto que AOB será, como se ve, el tercio del total.

También Longchamps propuso una *trisectriz* fácil de construir (fig. 20):

$$\rho = \frac{a}{\cos 3\theta}.$$

Tomando para polo un punto O, se traza el ángulo $COA = \theta$ con el eje polar OA. Se toma sobre éste $OA = a$; se levanta la perpendicular indefinida aB, y sobre el OB se construyen ángulos 3θ que cortan a la perpendicular en puntos B, que con arcos de círculo BC se llevan sobre los lados que forman los ángulos θ, y así se obtienen los puntos C de la curva de Longchamps.

F.ª n.º 20.



Dado un ángulo BOA se trazará con el radio OB un arco que cortará a la curva en un punto C. COA será $\frac{1}{3} BOA$.

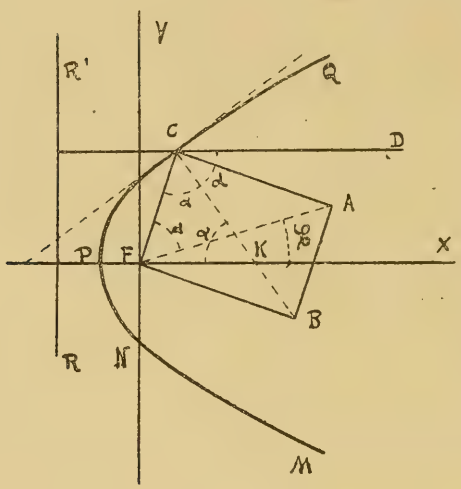
Existen múchas curvas más que resuelven el problema, sin contar con las *inversas,* que puedan deducirse de las ya conocidas, transformándolas por radios vectores recíprocos. Pero el asunto sería interminable y sólo nos hemos propuesto encauzar estas ideas; de ningún modo agotar el tema.

Damos sólo a conocer, por curiosidad, el modo ingenioso que tuvo M. Catalán de aprovechar, ó mejor, de indicar, como trisectriz una *curva* que el ruso Tschirnhaussen dedujo en sus estudios sobre *cáusticas* por reflexión.

Sea (fig. 21) una parábola referida a su eje FX y a la perpendicular FY que pasa por el foco. Su ecuación será siendo p, la distancia del foco F a la directriz RR',

$$y^2 = 2p\left(x + \frac{1}{2}p\right).$$

Esta parábola se puede suponer sección por un plano diametral principal de un espejo parabólico que tuviera un punto luminoso en el foco F. Un rayo suyo FC, siguiendo las leyes conocidas, hiriendo en C al espejo se reflejará según CD paralelamente al eje FX; la normal CB en ese punto encuentra en B a la FB perpendicular al *rayo Fc*. Terminado el rectángulo, de que es mitad el triángulo CFB, hallaremos el punto A.



El lugar de los puntos A, fácil de hallar por los procedimientos conocidos, es la curva del ruso citado, cuya expresión en coordenadas rectangulares dió él mismo, y es

$$27py^2 = (x - 4p)^2 (2x + p).$$

Veamos sólo cómo M. Catalán pudo demostrar que se podía aprovechar para curva *trisectriz*.

El rectángulo $FBAC$ varía, naturalmente, de magnitud y posición con el rayo FC de partida. Su diagonal FA (que sería el radio vector de la curva, si se redujera a coordenadas polares con el polo en F), estará unas veces por encima y otras por debajo del eje FX, pero existen entre los ángulos que se forman en todos los casos relaciones especiales, en que se fijó M. Catalán.

Llamemos α el ángulo que el *vector* luminoso de partida

FC forma con la diagonal FA; α será también el que forma con la otra diagonal CB, y como ésta es la *normal* en C a la curva, también será α el ángulo de esta con la CD, que es el rayo reflejado paralelo al eje FX. Por tanto, el ángulo K que la normal forma con el FX también será α.

Si llamamos $\pm\beta$ el ángulo que por encima o por debajo del eje FX forma la diagonal FA tendremos:

Primero, que el triángulo FCK será siempre isósceles y su ángulo en el vértice F siempre valdrá $F = \pi - 2\alpha$.

En el caso particular de la figura, siendo

$$+\beta = \text{ang}\, AFX$$

de la diagonal con el eje, tendremos que

$$\text{ang}\, F = CFA + AFX = \alpha + \beta,$$

o bien,

$$\alpha = F - \beta.$$

Mas como también

$$F = \pi - 2\alpha,$$

resulta que

$$\alpha = \pi - 2\alpha - \beta,$$

luego,

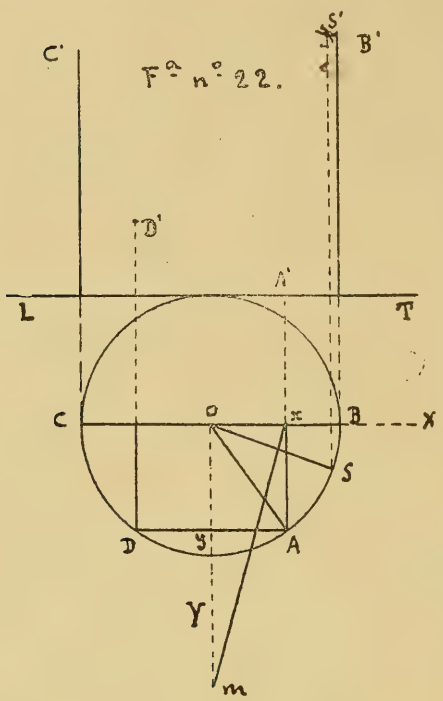
$$\alpha = \frac{\pi - \beta}{3}.$$

Por tanto, si tuviéramos construída la curva de Tschirnhaussen y quisiéramos dividir un ángulo ω en tres, lo igualaremos a $\pi - \beta$, de donde sacamos $\beta = \pi - \omega$, con lo que ya se conocerá la posición de la diagonal FA y su magnitud, porque terminará en la *curva*.

Si sobre FA como diámetro se traza una semicircunferencia cortará en C a la parábola, que unido con F nos dará el ángulo $CFA = \alpha$, que es el tercio que buscamos.

GRUPO 5.° *Solución por curvas de doble curvatura.*

M. Lucas indicó la posibilidad de resolver este problema por curvas de doble curvatura. Se sirvió para ello de la intersección de una *esfera* con un *cilindro,* acabando de fijar la solución con una esfera auxiliar.



Si suponemos (figura 22) un cilindro vertical, proyectado horizontalmente sobre el círculo O, su proyección vertical lo estará entre las dos paralelas C', B'.

Llamemos r al radio de O; la ecuación del círculo respecto a los ejes OX, OY será $x^2 + y^2 = r^2$.

Sea $\alpha = AOX$ el ángulo a trisecar; A se proyecta sobre la LT en A'. Ese punto A tienen por coordenadas respecto a los ejes X, Y, y otro vertical Z que se levantase en el centro O:

$$\begin{cases} x = r \cos \alpha \\ y = r \operatorname{sen} \alpha \\ Z = 0. \end{cases}$$

Tomemos el punto A, A' por centro de una esfera de radio $= 2r$. Su intersección con el cilindro será una de esas curvas llamadas *ciclo-cilíndricas* que puede ser trazada materialmente sobre el cilindro con un compás. Esa curva, cortada a su vez por otra esfera, o sea por otra curva

ciclo-cilíndrica de radio igual a la hipotenusa de un triángulo de base igual a $x = r \cos \alpha$ y altura igual a $2r$, es decir, de radio igual a la magnitud xm marcada en la figura (proyección horizontal), teniendo su centro en D, D', es decir, en un punto del cilindro, que tiene su proyección horizontal en D, simétrica, respecto al eje Y de A, y por proyección vertical el punto D' que está sobre la LT a una altura $z = r \cos \alpha$, dará el punto S' en proyección vertical, que corresponde al S en la horizontal.

El ángulo BOS será precisamente el tercio de BOA.

Para demostrarlo es preciso buscar las soluciones comunes a las tres ecuaciones:

$$x^2 + y^2 = r^2, \ldots,$$

cilindro vertical;

$$(x - r \cos \alpha)^2 + (y - r \operatorname{sen} \alpha)^2 + z^2 = 4r^2, \ldots,$$

esfera de radio $2r$, centro en A, A';

$$(x + r \cos \alpha)^2 + (y - r \operatorname{sen} \alpha)^2 +$$

$$+ (z - r \cos \alpha)^2 = 4r^2 + r^2 \cos^2 \alpha, \ldots,$$

esfera de radio igual xm y centro D, D', ...

Resolviendo este sistema de ecuaciones se ve, en efecto, que las únicas soluciones comunes son:

$$x = r \cos \frac{\alpha}{3}; \qquad y = r \operatorname{sen} \frac{\alpha}{3}; \qquad z = 2r \cos \frac{\alpha}{3};$$

de aquí que necesariamente el ángulo

$$SOX = \frac{1}{3} \alpha.$$

Hay, pues, medios teóricos ingeniosos y variados de resolver el problema. La generalidad, sin embargo, no acudirá a ellos sino para satisfacer su curiosidad.

PROBLEMA TERCERO

Cuadratura del círculo.—Decíamos al comienzo de estos artículos que este problema era de *índole* distinta de los otros dos. Por lo mismo no creemos necesario, ni ponemos empeño en reunir sus soluciones en *cinco* grupos análogos a los mencionados en aquéllos, aunque pudiéramos dar también aquí procedimientos por tanteo, por curvas clásicas y otras, y aun indicar alguna solución ideada con curvas de doble curvatura; pero no podríamos presentar solución alguna exacta, cifrada en ecuaciones *algébricas*, ya que, por su naturaleza, sólo puede surgir π de ecuaciones trascendentes.

Con términos *algébricos* sólo las series indefinidas son capaces de dar un valor aproximado. Tampoco faltan sencillas construcciones para rectificar, aproximadamente, arcos de círculo y para dar, teóricamente al menos, el valor de π con una diferencia despreciable en los dibujos ordinarios.

Recorreremos algo de todo esto, pero será imposible entrar en detalles, que reclamarían un espacio inmenso, sin que esto obste para detenernos en alguno en que parezca conveniente hacerlo.

Preciso ha sido llegar hasta nuestros tiempos para que resulte demostrado que ese misterioso π es un número trascendente, es decir, que no puede ser raíz de ninguna ecuación algébrica de coeficientes racionales.

El desconocimiento de esta verdad ha hecho que muchos persigan con tesón esa quimera, aunque, como dijimos al principio, no fueron baldíos todos sus trabajos, porque algunos, por diferentes conceptos, enriquecieron la Ciencia.

Pero demostrada la imposibilidad (y algo diremos de esto luego) de hallar una fórmula algébrica finita, que dé exac

tamente el valor de π, ni tampoco segmento alguno de recta que exactamente lo represente, sin valerse de otro auxilio que la regla y el compás ordinario, no debe perderse el tiempo en perseguir soluciones que no existen.

Más que otra cosa, representa lo que sigue un rápido resumen histórico del problema.

Recuerdan generalmente los autores como muy antiguo el *papirus Rhind*, atribuído al indio Ahmes, que veinte siglos antes de nuestra era consignó en él, que el lado del cuadrado equivalente a un círculo de radio r es igual a $\frac{16}{9} \cdot r$, de donde

$$\pi = \frac{16^2}{9^2} = 3{,}16049,$$

valor por exceso en menos de *dos centésimas.*

Notable es también, aunque menos aproximado, el que se deduce del pasaje bíblico contenido en el v. 23 del capítulo VII del libro 3.° de los Reyes, referente a uno de los detalles del suntuoso templo de Salomón: *hizo también de fundición una concha* (el texto la dice *mar* por la cantidad de agua contenida), *redonda, de 10 codos de diámetro, cinco de profundidad, ceñida por una moldura de 30 codos en su circunferencia* (*).

Según esto, para su constructor, o para el escritor, sólo valía π tres enteros.

Anaxágoras, Hipócrates de Chío, Antifon y otros de la

(*) Fecit quoque mare fusile, decem cubitorum, a labio usque ad labium, rotundum in circuitu, quinque cubitorum altitudo ejus et resticula triginta cubitorum cingebat illud per circuitum.

Por cierto que más adelante, en el v. 25, añade que estaba sobre 12 bueyes, tres que miraban al norte, tres al sur, tres a oriente y tres a poniente.

Según algunos expositores, echaban éstos agua por unas canillas puestas en la boca. Era, pues, más valiosa que la de los leones de la Alhambra. Quizá los árabes tomaron idea de la de Jerusalén y otras que existían en Oriente.

escuela pitagórica, se preocuparon de otras cuadraturas que, como las lúnulas del segundo, se hallaban con exactitud; pero sus esfuerzos fracasaron al querer cuadrar el círculo.

Otros, como *Dinostrato*, *Arquímedes*, etc., acudieron a sus curvas especiales: cuadratriz, espiral, etc.

Hoy, dado el adelanto de la industria, se concibe que no es de dificultad insuperable construir aparatos que las tracen de un modo continuo, pero aun suponiéndolos perfectos, ya no resultaría resuelto el problema con el sólo auxilio de la *regla* y el *compás* ordinario.

Podría, en efecto, engendrarse la cuadratriz (fig. 13, página 28), por un punto *3* que se hallase a la vez sobre el radio OA y sobre la recta bx que se moviera paralelamente al eje OY, girando el primero uniformemente alrededor de O y recorriendo la segunda, también con movimiento uniforme, el radio OC.

Si las dos rectas móviles partieran juntas del punto C, siendo éste el generador de la curva, moviéndose simultáneamente de derecha a izquierda, ese punto C subiría sobre las ordenadas verticales a la vez que sobre el radio se correría hacia el centro. Por ese movimiento simultáneo combinado quedaría el punto O' culminante de la curva perfectamente determinado, lo que no dice la ecuación cartesiana de la curva, que para $x = 0$ lo deja indeterminado, y es preciso acudir al segundo coeficiente diferencial de la misma para dilucidarlo. No sucede lo mismo con la ecuación polar, la cual, supuesto el radio del círculo igual a la unidad, da desde luego que $OO' = \frac{2}{\pi}$. Si, pues, esa ordenada la pudiéramos trazar exactamente por algún medio, evidentemente $On = \frac{\pi}{2}$.

A ese valor especialmente y a otros varios han llegado los indagadores, siguiendo caminos diferentes. Todos sir-

ven para dar teóricamente π, pero todos necesitan otros medios distintos de la regla y el compás.

La espiral de Arquímedes, como dijimos (fig. 14), por ser engendrada por un punto O que se mueve sobre una recta OX con movimiento uniforme, a la vez que la recta gira alrededor de O con movimiento uniforme también, nos podrá dar alguna magnitud de que pueda exactamente deducirse π. El radio vector de la espiral será proporcional a los ángulos polares por su modo de ser engendrada, y podemos escribir:

$$\rho = K\theta, \qquad \text{luego,} \qquad \theta = \frac{\rho}{K}.$$

Podrá, pues, idearse un instrumento para construírla con relativa facilidad, y conocida la constante K de construcción, la medida de ρ para $\frac{\pi}{2}$, π, etc., nos dará teóricamente el valor π. Para $\theta = \pi$ por ejemplo,

$$\pi = \frac{\rho = OC}{K}.$$

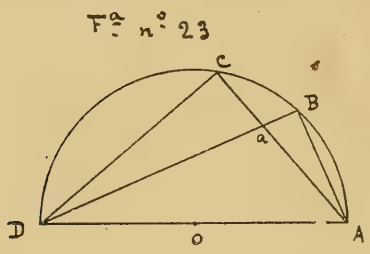
Pero repetimos como antes, que para este y otros aparatos trascendentes que pueden emplearse, ya la solución no resultará hecha sólo con la regla y el compás.

Parece ser que el famoso geómetra de Siracusa fué el primero que ideó un procedimiento sistemático de valor científico real para acercarse de un modo indefinido al verdadero valor π, y modo de conocer el máximo error cometido al tomar, por el verdadero, un valor hallado.

Redujo el problema de cuadratura al de rectificación, demostrando que el área del círculo es igual a la de un triángulo rectángulo de base igual al desarrollo de la *circunferencia* y altura la mitad del *radio*.

Dirigió sus esfuerzos, por consiguiente, a determinar aquel desarrollo lo más aproximadamente posible en función del radio.

Partió de una fórmula general que le daba el valor del lado de un polígono regular de $2n$ lados en función del de otro, regular también, pero de número n de lados. La fig. 23 indica los triángulos que le sirvieron a Arquímedes para enlazar la cuerda AC de un arco con la AB del arco mitad.



Los triángulos rectángulos ABD y ACD; los dos ABa y DAB semejantes, teniendo también en cuenta que la DB, como bisectriz del ángulo CDA divide al lado Ac en partes proporcionales a los lados adyacentes, le dieron como resultado, llamando a la cuerda $AC = l_n$ y a la $AB = l_{2n}$ y R al radio,

$$\frac{R}{l_{2n}} = \frac{\sqrt{R(2R + DC)}}{l_n},$$

siendo $$DC = \sqrt{4R^2 - l^2_n};$$

si se tomase el radio por unidad sería:

$$\frac{1}{l_{2n}} = \frac{\sqrt{2 + DC}}{l_n},$$

o bien, $$l_{2n} = \frac{l_n}{\sqrt{2 + DC}}, \qquad DC = \sqrt{4 - l_n^2}.$$

Con ella llegó a un polígono de 96 lados, dando para valor aproximado de

$$\pi = \frac{223}{71} = 3{,}1408$$

por *defecto;* el que se toma de ordinario como suyo, es:

$$\frac{22}{7} = 3{,}142$$

por *exceso,* entre los cuales está el verdadero.

(Concluirá.)

NUEVAS CONSIDERACIONES SOBRE EL PROBLEMA DE LA ATLANTIS

POR LUCAS FERNÁNDEZ NAVARRO

Los progresos de las Ciencias Naturales han puesto de nuevo a la orden del día el sugestivo problema de la *Atlantis*, la tradición o mito platoniano que, caído en las manos de los filósofos y poetas durante la segunda mitad del siglo XIX, dió lugar a las más descabelladas y fantásticas teorías.

No se trata hoy, como antes se hiciera, de justificar un *parti pris:* la existencia del misterioso continente. Trátase, por el contrario, de investigar de una manera rigurosamente científica, si existén hechos ciertos que permitan admitir que hubo una Atlantis en época tal, que la humanidad pueda conservar la tradición de su desprendimiento, cuál fué la situación de la desaparecida tierra, qué procesos dieron lugar a su destrucción.

En una conferencia pronunciada en la Real Sociedad Geográfica de Madrid hemos tratado de hacer una especie de balance del estado en que se encuentra el problema y de los términos en que parece deba plantearse actualmente (*). No hemos de insistir sobre ello. En este artículo nos propone-

---

(*) Véase «Estado actual del problema de la Atlantis». *(Boletín de la Real Sociedad Geográfica de Madrid*, 1916.)

Una traducción francesa de la misma ha sido publicada en la *Revue générale des Sciences pures et appliquées*, 27e année, 1916, n. 14-16. Paris.

mos tan sólo hacer algunas consideraciones complementarias que nos han sido sugeridas por recientes lecturas y por la observación de nuevos documentos.

***

Hay que partir, desde luego, del hecho de que la desaparición del continente atlántico de los geólogos no puede ser base de la leyenda, rechazando de plano la opinión de Hervé, según la cual existió en el cuaternario medio una tierra más o menos continua por donde el hombre pudo pasar del uno al otro continente.

La desaparición del continente atlántico es de edad terciaria, y la humanidad, al menos una humanidad capacitada para conservar tradiciones, no es anterior al cuaternario medio, entre el Mindeliense y el Rissiense, que es cuando aparecen los primeros vestigios de una industria paleolítica indudable. Las tradiciones conservadas por transmisión oral no pueden resistir sino muy pocas generaciones, y es preciso que se hayan inventado los signos figurativos para conmemorarlas, si han de ser duraderas. Por consiguiente, los sucesos a que esas tradiciones se refieran tienen que haber sido presenciados por una humanidad relativamente evolucionada.

Hay, pues, que buscar como origen de la leyenda un hecho bastante reciente y de posible carácter catastrófico, que no puede ser la desaparición de la Atlantis geológica. En el trabajo antes citado hemos creído demostrar que ese suceso podría ser la segregación de los archipiélagos nord-atlánticos Madera, Canarias y Cabo Verde, cuyas próximas relaciones con los continentes europeo y africano son indudables.

Según G. Mahondeau, ocho siglos antes de nuestra era existían en Grecia tradiciones de catástrofes geológicas ocu-

rridas en el Ática y en el Sur de Italia (*). ¿Por qué no pudo haber recuerdo de catástrofes más occidentales y más antiguas?

***

Pero hay que reaccionar, ante todo, contra los que pretenden para Atlantis una localización arbitraria. Si algo tienen los diálogos platonianos que no ofrezca duda, es la situación de la desaparecida tierra: «frente al Estrecho que llaman Columnas de Hércules», se dice en el diálogo *Timeas o de la Naturaleza,* y más adelante, en el diálogo *Critias o de la Atlantis,* «... hubo una guerra entre los que vivían *más acá* de las Columnas de Hércules y los que vivían *más allá*... Los otros (los segundos) eran dirigidos por el rey de la isla Atlantis...»

La pretensión de ver la vieja Atlántida en las actuales Antillas, ayudada por la homofonía de los nombres, ha llegado hasta nuestros días, pero no puede mantenerse seriamente, como ha demostrado Willians H. Babcock. Antes del siglo XVI el nombre de Antillas, como forma de gran isla, no aparece en los mapas. Este nombre debe atribuirse a los portugueses, y deriva de Anti-illa o Ante-illa.

Recientemente Edwin Swif Balch (* *) vuelve a una localización oriental de la perdida tierra, fundándose en datos arqueológicos. Es para él Atlantis la isla de Creta, que estuvo unida a Egipto hasta 1200 años a. de J. (!). Vale la pena de indicar las *razones* en que se apoya, para ver hasta dónde puede llegarse en el deseo de justificar una idea preconcebida.

Nada le dice en contra la extensión «mayor que la Libia

(*) «Les traditions relatives à l'Atlantide et à la Grèce préhistorique transmises par Platon». *(Revue d'Anthropologie,* 27e année, 1913, p. 103.)

(* *) Véase *The Geographical Review,* Mayo de 1917.

y el Asia juntas» que Platón asigna a su tierra, extensión que, aun muy reducida por diversas consideraciones, no puede ser comparada con la modesta isla candiota. Hace equivalente la catástrofe geológica a la destrucción por una armada greco egipcia. No busca tampoco explicación al barro que hacía impracticable el mar Atlántico después del hundimiento. Cuando no halla modo de armonizar el relato platoniano con su hipótesis, dice tranquilamente que «esto es seguramente una mezcla de nombres e ideas que representan nociones completamente equivocadas de Geografía». Y, puesto ya en este camino, halla fundamentos en el relato mismo de Platón para concluir que el Océano Atlántico o mar navegable era el Mediterráneo y las Columnas de Hércules «algún paso entre altas rocas del Egeo». Como del texto platoniano deduce que había otras islas cerca de Atlantis y que estaban en un mar interior próximas a un continente, dice, estos datos se aplican perfectamente a la isla de Creta. Evidente. Como es evidente que se podrían aplicar a otras muchas islas del Mediterráneo y de todos los mares. Como es más evidente aún, que con esta manera de argumentar se *prueba* todo lo que se quiera.

*
* *

Pero esta vieja manía de las localizaciones arbitrarias no tiene demasiada importancia, y si en ella hemos parado la atención un momento, ha sido más bien para demostrar la necesidad de aplicar a la resolución de nuestro problema un método rigurosamente científico, lógico y, sobre todo, desprovisto de prejuicios.

Mayor interés encierra desvirtuar las afirmaciones de Termier, según el cual la Geología y la Biología han dado ya de sí todo cuanto podía pedírseles, y la cuestión, que no cree insoluble, ha de dilucidarse con datos exclusivamente

antropológicos y etnográficos (*). La palabra sugestiva y la gran autoridad científica del sabio académico francés dan a sus afirmaciones un valor innegable. Séanos permitido, desde nuestro modesto lugar, disentir, sin embargo, de su opinión. Y veamos, en primer término, lo que la Antropología y la Etnografía nos dicen por boca de algunos de sus más autorizados representantes.

Supónese hoy generalmente que el indio hallado en América por los descubridores europeos no es autóctono, sino que pasó en anteriores edades y por medios que nos son desconocidos del antiguo al nuevo mundo. Y, partiendo de este hecho, que es muy controvertido, se llega a la conclusión de que el éxodo hubo de realizarse por Alaska y Bering o por el Atlántico.

Ambas conclusiones son igualmente incomprensibles. En el cuaternario, los grandes glaciares que cubrieron totalmente nuestro hemisferio, desde la latitud de la Europa central, representan un obstáculo insuperable para el hombre de aquella edad, y aun lo hubieran sido para una humanidad tan adelantada como la actual. La travesía del Atlántico no parece menos difícil e improbable que el paso del inmenso casquete de hielo. Y como el hombre terciario no existe, es preciso tender un puente para el paso de la humanidad cuaternaria. En suma, ante un hecho hoy de difícil explicación para los antropólogos, se recurre a una hipótesis que la Geología demuestra ser inadmisible: a la existencia de un continente atlántico posterciario. Si ha de explicarse así la inmigración humana en América, se nos ocurre que, o es falsa, o se ha tenido que realizar muy recientemente, en tiempos prehistóricos o acaso protohistó-

---

(*) P. TERMIER: «L'Atlantide» (conferencia). *Bull. de l'Institut. Océanographique de Monaco*, núm. 256 (Enero de 1913). Reproducida en el *Annual Rept. of the Smithsonian Instit. for 1915*, Wáshington, 1916.

ricos. En esta fecha ya no es inverosímil el paso por el estrecho de Bering.

Pero, volviendo a nuestro tema concreto, es de notar que los especialistas en Geografía histórica, que más bien que los geólogos han de buscar las pruebas etnográficas, son en general incrédulos acerca del relato platoniano, al que tachan de mera fábula, en contra de la opinión de Termier, que le reputa de una exactitud casi científica (*). Para Babcock, antes citado, el relato de Platón es una novela ideada para explicar las dificultades que a la navegación ofreció el mar de los sargazos.

En cuanto a los datos que puedan suministrarnos las Ciencias biológicas, ya hemos demostrado que no pasan hasta ahora, ni probablemente pasarán nunca, de confirmarnos el origen antiguo y continental de las floras y faunas de las islas nordatlánticas, especialmente de Madera y Canarias. En este sentido, un reciente estudio de un sabio especialista en ortópteros aporta una contribución considerable y merece que le señalemos aquí (* *).

Según el profesor Bolívar, una mayor diferencia entre la fauna ibero-marroquí y la de las islas atlánticas que entre las faunas andaluza y rifeña, parece abogar por que la separación de las islas fué anterior a la apertura del Estrecho de Gibraltar. Esta opinión tiene importancia grande para nuestro problema, porque si la catástrofe que separó del continente los mencionados archipiélagos ha de ser suceso recordable para la humanidad, habría tenido que realizarse posteriormente a la apertura del Estrecho. J. Bergeron ha demostrado, en efecto, que ya en el plioceno inferior existió comunicación amplia del Mediterráneo con el Atlántico a

---

(*) Véanse a este propósito las opiniones de R. Schuler y C. Schuchert en *The Geographical Review,* vol. III, núm. 1.

(* *) I. BOLÍVAR: *Extensión de la fauna paleártica en Marruecos.* Junta para ampliación de estudios. Trabajos del Museo Nacional de Ciencias Naturales. Serie zoológica, núm. 10 (Madrid, 1915).

través del Estrecho de Gibraltar. Probablemente hubo luego una emersión temporal —plioceno medio—, viniendo después la apertura definitiva en el plioceno superior o, a lo sumo, en los albores del pleistoceno.

Es muy digno de notarse también el carácter que tiene esta fauna ortopterológica en cada uno de los tres archipiélagos considerados en el trabajo. La de las Azores es una fauna de importación, no sólo de elementos paleárticos, sino también africanos y americanos. En Madera hay tipos paleárticos de montaña que se refieren más bien a la región europea que a la mediterránea y que no se extienden al África. Canarias tiene un fondo rico en especies mediterráneas y de carácter francamente marroquí, aunque le faltan panfaginos, efipigerinos y sciobinados, tan característicos de la fauna de Marruecos. En suma, las Azores tienen relaciones fáunicas con el antiguo y el nuevo continente, como corresponde a su situación centro-atlántica; Madera es de filiación europea; Canarias pertenece por su fauna de ortópteros a la región mediterránea-marroquí.

Un trabajo reciente sobre anélidos (*) viene a comprobar en parte las anteriores deducciones, puesto que la mayoría de los anélidos cantábricos se encuentran también en Madera. Pero hay que tener en cuenta que las larvas de muchos, especialmente los serpúlidos, viven libres bastante tiempo y pueden franquear grandes distancias, lo que explicaría que también se encuentren muchas de estas especies en las Azores.

*
* *

Concretada la cuestión de Atlantis a la posible desmembración, dentro de la época humana, del antiguo continente,

---

(*) E. Rioja: *Datos para el conocimiento de la fauna de anélidos poliquetos del Cantábrico.* Junta para ampliación de estudios. Trabajos del Museo Nacional de Ciencias Naturales. Serie zoológica, número 29 (Madrid, 1917).

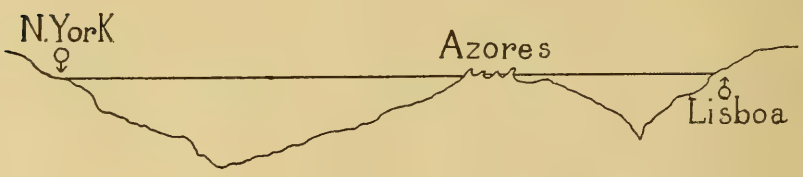
hemos de insistir en la diferencia que hay entre las Azores y los otros archipiélagos nord-atlánticos.

Bello y Espinosa, en su libro *Un Jardín Canario*, supone que la Atlantis fué una península africana «tan grande quizá como la ibérica», que se separó por el hundimiento de su istmo, y se fué luego fraccionando por nuevos hundimientos sucesivos. «No hablo de las Azores —dice después—, que si bien debieron formar en tiempos remotísimos la extremidad septentrional de la Península atlántica, su separación debió ser anterior a la población de aquélla» (*). Se ve ya cómo este autor distingue perfectamente, con extraña intuición, el papel de uno y otros archipiélagos.

Hemos visto señalarse este distinto carácter en las consideraciones anteriores sobre la fauna ortopterológica.

Razones de orden topográfico, que en nuestro trabajo mencionado tratábamos con detenimiento, confirman asimismo la independencia de las Azores con relación a los continentes que encuadran el Océano Atlántico.

No hemos de insistir en los argumentos entonces desarrollados, y sólo como medio aclaratorio copiamos el ad-



junto perfil, tomado de un trabajo de P. Choffat, y otros. Se ve claramente cómo el archipiélago de las Azores pertenece a la arista axial que separa las dos bandas abisales del Atlántico, en que algunos quieren ver dos grandes geosinclinales en vías de formación. Madera, Canarias y Cabo Ver-

(*) Datos tomados de la *Historia de las Islas Canarias*. Anónima. (A. J. Benítez, editor-propietario.) Santa Cruz de Tenerife, 1916 (?)

de, mucho más próximas a las costas continentales y unidas a ellas por líneas de altos fondos, son indudablemente dependencias de los continentes.

***

Las pruebas de bruscos movimientos de dislocación, uno de cuyos efectos ha podido ser la separación de los archipiélagos, son numerosas en todo el Occidente de Europa y del Norte de África (*).

Una de ellas es la rápida depresión de los fondos oceánicos a todo lo largo del litoral W. europeo, muy especialmente del de la Península ibérica. Junto al grupo Farilhoes-Berlengas, los veriles de los 100, 200, 500 y 1.000 metros hacen un fuerte entrante aproximándose a estas tierras, de modo que a dos o tres kilómetros al SW. de las Farilhoes se alcanzan sondas que pasan de los 1.000 metros.

En Madera el veril de los 2.000 metros constituye plataformas independientes al grupo de Madera-Desertas y a Porto Santo. En Canarias el veril de los 3.000 metros, que comprende dentro de sí a todas las tierras del archipiélago, pasa muy próximo a las costas y forma marcados entrantes entre Gran Canaria y Tenerife, entre Tenerife y La Palma; entre La Palma y Hierro, entre Hierro y Gomera, entre Gomera y Tenerife, y nuevamente, al S., entre Tenerife y Gran Canaria; algunos de estos entrantes, el de La Palma-Hierro

---

(*) Téngase en cuenta que toda la porción de África situada al Norte del sistema del Alto Atlas, o sean Marruecos, Argelia y Túnez, pertenece por su estructura, naturaleza e historia geológica al continente europeo. El África genuina está limitada al Norte por la línea que va del Cabo Guir, o quizá el Cabo Juby, en el Atlántico, a la pequeña Sirte en el Mediterráneo, y por la costa que baña este mar, desde las Sirtes a la desembocadura del Nilo. Contra la frase de que «el África empieza en los Pirineos», opongamos una vez más la afirmación más exacta de que «Europa termina en el Atlas.»

y el de Hierro-Gomera dibujan en el plano un ángulo muy agudo.

Unos 200 kilómetros al SW. del Cabo de San Vicente, el banco de Gettysburg se eleva hasta una distancia menor de 50 metros del nivel del mar, separando entre sí dos abismos de 5.000 y 4.000 metros, respectivamente. Sabido es que todas estas bruscas desigualdades de nivel son prueba de movimientos recientes en la vertical.

Por otra parte, en trabajos anteriores hemos hecho notar las huellas inequívocas que existen de una prolongación occidental de la Península en anteriores épocas geológicas (*).

Otra prueba indirecta del mismo fenómeno son las erupciones volcánicas que en esta región, como en toda zona fuertemente dislocada, acribillan los terrenos sedimentarios. La línea Norte-Sur señalada por las rocas de horblenda del banco de Rockhall, los gabros del banco del Porcupine, los basaltos del S. de Porcupine y W. de Irlanda y las sienitas nefelínicas dragadas a unos 240 kilómetros al SW. de Irlanda, pasa si se la prolonga por el litoral ibérico y viene a cortar la gran masa eruptiva de la Sierra de Monchique al S. de Portugal. Esta línea, a poniente de la cual se encuentran en seguida los grandes fondos, tiene todo el aspecto de jalonar la principal dislocación moderna del litoral atlántico europeo. A levante de ella, salvo en alguna zona limitada como el Golfo de Gascuña, los fondos son poco considerables.

Todos los indicios son de que estos movimientos vienen sucediéndose desde una remota antigüedad y que se han proseguido, acaso con intensidad creciente, hasta fechas

---

(*) Véanse especialmente: *Paleogeografía. Historia geológica de la Península ibérica*, Biblioteca Corona, Madrid; y *Prolongación occidental de la Península ibérica en anteriores épocas geológicas*. Asociación española para el progreso de las Ciencias, Congreso de Sevilla (1916), Discurso inaugural de la Sección 4.ª

muy próximas, y aun podríamos decir que hasta nuestros días.

Los fenómenos eruptivos de edad post-oligocénica se señalan a todo lo largo del litoral portugués, desde el Algarve, por la Arrabida, Lisboa, Mafra, Nazaré y Leirias. El último pliegue de la cadena de La Arrabida es, según Choffat post-tortoniense; y como la dislocación que sepultó bajo las aguas atlánticas el segmento occidental de la cadena ha de ser posterior al plegamiento, tenemos la prueba de un movimiento sarmantiense o pontiense, por lo menos.

Calderón ha demostrado la existencia de movimientos pliocenos y aun posteriores en el valle inferior del Guadalquivir, de Cantillana a la desembocadura, movimientos que debieron realizarse bajo el mar y que consistieron en oscilaciones en la vertical. Son atribuíbles al juego de una serie de fallas paralelas a la principal de Sierra Morena, algunas todavía observables, otras ocultas bajo los depósitos diluviales y modernos que hoy rellenan el valle del río (*).

Philippe Salmon llegó todavía a fechas posteriores para estos fenómenos, pues fundándose en datos tomados de la prehistoria, supone que la Atlantis permaneció soldada a la Península Ibérica hasta el momento de emigrar el reno, suceso que, según él, debió coincidir con la dulcificación del clima por el acceso del Golf Stream, es decir, que fecha el suceso en el período Magdaleniense (**).

Pero las pruebas de póstumas repercusiones de estos sucesos llegan hasta la época histórica y hasta nuestros días, con los sismos de centro atlántico tan frecuentes en el litoral portugués, y de los cuales el más conocido es el famoso

---

(*) S. CALDERÓN: «Movimientos pliocénicos y postpliocénicos en el valle del Guadalquivir». *Anales de la Soc. Esp. de Hist. Nat.*, tomo XXII, pág. 5.

(**) «L'Atlantide et le Renne». *Rev. de l'École d'Anthropologie de Paris*, tomo VII, 1897.

de Lisboa de 1755. Según Pereira de Souza, este terremoto no partió del litoral portugués propiamente dicho, sino del hundimiento oval ibérico-marroquí, situado al S. del Algarve y NE. de Madera (*).

Todavía para el sismo de Ribatejo, ocurrido en Abril de 1909, admiten Choffat y Bensaude que el movimiento inicial puede ser atribuído a un aumento de depresión en el Océano inmediato. Todos los movimientos que se hacen sentir en el interior de la meseta parecen pertenecer a la misma categoría: sismos tectónicos de epicentro occidental, bien litoral o bien submarino. Estos hechos parecen atestiguar un período de acomodamiento de un edificio recién constituído y, por consiguiente, inestable.

*
* *

Tratemos de resumir y coordenar las consideraciones precedentes, viendo los términos en que el problema de la Atlantis se plantea actualmente, casi idénticos en nuestro sentir a los bien concretos en que le planteábamos en nuestro trabajo, tantas veces mencionado.

Decíamos entonces que desechada la posibilidad de que la Atlantis geológica pueda ser identificada con la Atlantis de Platón, y debiendo esta última localizarse hacia las márgenes orientales del Atlántico y no lejos del Estrecho de Gibraltar, la catástrofe cuyo recuerdo pudiera ser base de la leyenda debió afectar a las islas Madera, a las Canarias y acaso también al archipiélago de Cabo Verde. Las indudables relaciones de toda especie que Canarias y Madera guardan con los inmediatos continentes hacen pensar que esa catástrofe pudiera ser su separación definitiva de los mismos. Queda entonces reducida la solución del problema a

---

(*) F. L. Pereira de Souza: *Efectos do Megasismo de 1755 em Portugal.* Lisboa, 1914.

investigar si dicho fenómeno ha ocurrido dentro de la era humana, no antes del cuaternario medio, entre los períodos Mindeliense y Rissiense de Penck.

Pudiera pensarse que no una catástrofe como la separación de las islas, sino alguna de menor importancia, como terremotos, hundimientos, poderosas erupciones volcánicas o acaso varios accidentes simultáneos de este género, serían bastante para producir en la humanidad una impresión tan grande como duradera. En este caso, el suceso no sólo pudiera referirse a los archipiélagos canario y de Madera, sino también al de las Azores, en que aun dentro del período histórico son conocidos sucesos de esta índole (*).

Pero hay, para no admitir esto, una razón fundamental, y es que en la antigüedad remota a que la tradición ha de referirse, las islas atlánticas, si acaso eran conocidas por los hombres del continente, lo serían de una manera vaga, por algún accidente fortuito de navegación que las hiciera entrever en algún momento, y aun esto es muy difícil de suponer en el hombre prehistórico. Para que se conserve el recuerdo de una catástrofe con hundimiento, anonadamiento de razas, enturbiamiento de las aguas marinas y dificultad posterior para la navegación, etc., las tierras en que esto ocurriera tenían que estar en relación estrecha con los hombres del continente, islas inmediatas o, mejor, penínsulas del mismo, que al hundirse dejaron aisladas tierras ya más distantes, en que podemos ver los actuales archipiélagos.

He aquí, en suma, cómo vemos nosotros actualmente la posibilidad de un accidente geológico que diera origen a la tradición platoniana. Los archipiélagos de Madera, Canarias y Cabo Verde, enlazados hoy a los continentes próximos por líneas de altos fondos, estuvieron antes unidos a

---

(*) En los mapas de los siglos XIV y XV, Corvo, una de las más pequeñas islas del grupo, es representada como la más extensa y de una forma de trébol, muy diferente de la alargada que hoy tiene.

ellos por series de islas, o acaso por istmos continuos, mediante los cuales eran fáciles las comunicaciones. La serie de dislocaciones que desde el oligoceno vienen afectando al Occidente de Europa, produjeron en el cuaternario medio la sumersión de esas tierras, probablemente no en una catástrofe única, sino en una serie de catástrofes sucesivas, cuyo efecto fué aislar los archipiélagos que después, hasta bien entrada la época histórica, no han vuelto a ser conocidos. El recuerdo de esos sucesos puede ser base de la tradición atlántida.

Como se ve, el nudo de la cuestión es siempre demostrar que dentro de la era humana hubo de ocurrir *un suceso geológico que hiciera desaparecer tierras bien conocidas.*

Vese, pues, que contra la opinión de Termier hay que buscar siempre argumentos *geológicos*, únicos capaces de resolver la cuestión. Ni la Etnografía ni la Antropología podrán nunca suministrar pruebas respecto a este antiguo suceso, ya que las islas atlánticas, que debieron despoblarse en la época de referencia, estaban ocupadas últimamente por razas estrechamente relacionadas con las históricas del antiguo mundo, es decir, modernas.

En cuanto a las pruebas biológicas, ya hemos visto que los nuevos datos adquiridos, aunque sean tan interesantes como los proporcionados por la fauna ortopterológica a que antes nos hemos referido, no nos permiten adelantar un paso en la fijación de una fecha suficientemente precisa. Si la sospecha apuntada de que la separación de las islas atlánticas fué anterior a la apertura del Estrecho de Gibraltar se confirmara, habría que abandonar la idea de que tal suceso pueda ser el fundamento de la leyenda platoniana, y acaso que relegar ésta definitivamente a la categoría de mito poético.

La verdad es que por hoy, los argumentos geológicos dejan el ánimo suspenso. No hay una prueba cierta, ni acaso la habrá mientras no se haga un minucioso estudio compa-

rativo de las costas orientales de Canarias y sus fronteras del África, de sucesos importantes en esta región. Pero hay muchos indicios que hacen posible esta hipótesis.

Es un hecho que a todo lo largo del litoral W., de Europa, los fondos marinos descienden bruscamente, mientras que los mares interiores son todos someros. Si las aguas bajaran de su nivel actual unos doscientos metros, todos los pequeños mares interiores quedarían en seco y la costa marcharía en línea recta del Norte de Escandinavia hasta el litoral ibérico, sin más que el pequeño entrante del Golfo de Gascuña. Marruecos y nuestra Península apenas si ganarían tierras con este cambio geográfico. Esta costa ideal está jalonada toda ella por materiales eruptivos, algunos sin duda muy modernos, y es asiento de frecuentes sismos de carácter tectónico. Todo concurre, pues, a darnos la idea de una zona inestable en la que los movimientos se vienen sucediendo sin interrupción desde el terciario medio. Que el edificio aun hoy mismo no está totalmente estabilizado, nos lo demuestran los frecuentes sismos de epicentro atlántico, como el famoso de Lisboa y el completamente reciente de Ribatejo.

No puede, pues, llamar la atención que los que dan como indudable la existencia de la Atlantis platoniana lleguen a fijar su separación en la fecha de la emigración del reno, es decir, plenamente dentro del período prehistórico, como hemos visto anteriormente que lo hacía Ph. Salmon. Recientemente se han encontrado en el litoral de Rabat especies de los yacimientos cuaternarios, que en Argelia van acompañados de sílex chellenses (*); si esta fauna se encontrara sobre materiales de igual facies en las islas atlánticas, habríamos obtenido la prueba necesaria para afirmar

---

(*) GEORGES LECOINTRE: «Quelques résultats d'une mission dans le Gharb (Maroc occidental) en 1914.» *C. R. de la Acad. des Sciences*, tomo 162, n. 19 (Mayo de 1916).

que los relatos de Platón tenían una base cierta a qué referirse.

Debemos, pues, insistir en el llamamiento que ya hicimos a los hombres de ciencia españoles. Hay aquí un problema de gran trascendencia científica, de solución posible. Este problema debe, por su localización, interesarnos más que a nadie. Tenemos el deber de prestarle toda nuestra atención. Que los que están en condiciones para ello piensen si podemos dejar su resolución a los extraños.

LAS REACCIONES DE PERKIN Y DE CLAISEN EN LOS ORGANISMOS

POR OBDULIO FERNÁNDEZ

Hasta este momento no conocemos ningún trabajo teórico ni experimental en que se aborde la reacción de Perkin en los organismos; reacción que en el laboratorio se utiliza para producir compuestos de ligadura eténica aun con otras funciones en la misma molécula.

Fúndase este procedimiento sintético, para obtener ácidos (aldehidos y cetonas también) de función eténica, en que los aldehidos grasos o aromáticos hervidos con un ácido graso o su sal sódica anhidra y un anhídrido, el acético, que se conduce como deshidratante, forman un ácido eténico

$$\underset{\text{ald. benzoico.}}{C_6H_5 . COH} + \underset{\text{acetato Na.}}{CH_3 . COO\,Na} =$$

$$\underset{\text{cinamato Na.}}{C_6H_5 . CH = CH . COO\,Na} + H_2O$$

La reacción no es instantánea, sino que va precedida de una especie de aldolización, en la que genérase un ácido alcohol β deshidratable:

$$C_6H_5 . COH + CH_3 . COO\,Na =$$

$$C_6H_5 . CH . OH . CH_2 . COO\,Na,$$

produciendo el ácido eténico correspondiente.

Esta reacción en los animales no parece ser frecuente o, al menos, no se han señalado casos de que ocurra, o fenómenos químicos cuya explicación pueda hallarse dentro de

este hecho, tan frecuente en la síntesis, exceptuando el de la ingestión de furfurol, que se elimina, convertido en ácido furfurol-acrílico, explicable, según Fränkel, por el mecanismo de Perkin, actuando sobre el acetato sódico (*). Puede ocurrir esto, sin duda alguna, porque si hoy no es bien conocida la capacidad de condensación del organismo para con esas moléculas, está bien demostrada la de deshidratar los ácidos alcoholes, formando los correspondientes etenos. Tappeiner (* *) ha conseguido revelar en la orina humana la tricloroetilenacetofenona, después de haber hecho ingerir a un enfermo la cloralacetofenona.

Hay, pues, un hecho perfectamente claro, el de Jaffé y Cohn, citado por Fränkel, y otro que demuestra la potencia deshidratante del organismo para con los oxiácidos.

En los organismos animales la deshidratación en otros términos es un caso muy general, por ejemplo, en la esterificación, eterificación, formación de amidas, unas veces para defenderse de substancias elaboradas en procesos naturales y otras para eliminar las tóxicas que se introducen accidentalmente. Pero estos tipos de deshidratación no son iguales al productor de los compuestos de ligadura etilénica.

En los vegetales la reacción de Perkin parece tener más generalidad que en los animales. Justamente la producción sintética del ácido cinámico puede explicarse del propio modo que en el organismo de las plantas. El aldehido cinámico que las plantas elaboran (y hay muchas que contienen esencias ricas en el citado aldehido, la de canela, entre otras), reaccionando con el acetato alcalino de los zumos, puede producir ácido cinámico.

Los demás etenoicos pueden ser resultado de acciones químicas semejantes, y el mismo origen puede achacarse a

---

(*) *Die Arzneimittel Synthese*, pág. 199. 3.en en Auflage.

(* *) *Archiv. fur Experimentelle Pathologie und Pharmacologie*, tomo XXXIII, pág. 364.

los ácidos formadores de los glicéridos que constituyen las grasas naturales. No es nada violento admitir que la reacción de Perkin sea la generadora de los ácidos eténicos, porque, aunque no existen todos los aldehidos y todos los ácidos sencillos que han de reaccionar para producir el etenoico, basta con que se forme uno con los constituyentes más usuales, porque la emigración del enlace doble entre los átomos de carbono está perfectamente demostrada y reproducida en el laboratorio por medio de soluciones alcohólico-alcalinas a diversas temperaturas.

Los ácido-fenoles eténicos también pueden tener origen en la reacción de Perkin: uno de los más sencillos es el ácido cumárico, que, deshidratándose, forma la cumarina, el principio oloroso del haba Tonka y de muchas plantas utilizadas como perfume. Este ácido cumárico es producto de reaccionar el aldehido salicílico con el ácido acético.

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COH\end{cases} + CH_3.COOH =$$

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH=CH.COOH\end{cases} + H_2O.$$

El aldehido salicílico es producto que varias plantas elaboran: las esencias de plantas del género *Spirea* le contienen, y en la raíz de las polígalas hállase en forma de glucósido; por tanto, no hay que discutir su presencia en los vegetales.

Otro ácido interesante es el cafeico, capaz de producirse actuando el aldehido protocatéquico con el ácido acético.

$$C_6H_3\begin{cases}OH\ (4)\\OH\ (3)\\COH\ (1)\end{cases} + CH_3.COOH =$$

$$C_6H_3\begin{cases}OH\ (4)\\OH\ (3)\\CH=CH.COOH\ (1)\end{cases} + H_2O.$$

El aldehido no ha sido hallado entre los productos naturales, pero sí y muy repartido su anhidrol metílico, la vanilina; y como en Biología se afirma que, cuando existe un producto en un organismo, hay motivo para suponer que existe su homólogo, existiendo vanilina hay margen para admitir como posible la existencia del aldehido protocatéquico; si juntas están morfina y codeína, y cupreína y quinina, bien pueden existir aldehido protocatéquico y metilprotocatéquico en una o en varias plantas. Y en las umbelíferas, cuyas raíces contienen ácido cafeico, encuéntrase su anhidrol metílico en *meta*, el ácido ferúlico,

$$C_6H_3 \begin{cases} OH & (4) \\ OCH_3 & (3) \\ CH = CH . COOH & (1), \end{cases}$$

producto de la condensación de la citada vanilina con el ácido acético. Como las acciones isomerizantes son tan frecuentes en los organismos, la vanilina dará la isovanilina, que posee el metilo en *para*, capaz de producir el ácido hesperetínico, también llamado isoferúlico, al condensarse con el ácido acético.

Análogamente puede generarse el ácido umbélico (isómero del cafeico) y su lactona la umbeliferona, contenida en varias resinas procedentes de umbelíferas.

Como la reacción Perkin no es privativa del ácido acético, sino que es común a sus homólogos superiores, podría extenderse en el organismo a los ácidos eténicos; entonces es lógico suponer que varios ácidos encuentren su origen en este procedimiento sintético. Así podría ser el caso del ácido pipérico, cuyos constituyentes son el isosafrol, y para estos efectos el ácido crotónico:

$$C_6H_2 \begin{cases} CH = CH . CH = CH . COOH \\ O \\ O \end{cases} CH_2.$$

El isosafrol (éter metilénico de la alílpirocatequina) integra las esencias de sasafrás y de anís estrellado; el ácido crotónico no está catalogado entre los productos naturales, pero su isómero el ácido metilacrílico y sus homólogos los ácidos angélicos hállanse muy repartidos en el reino vegetal.

Idéntica procedencia es atribuíble a los compuestos fenólicos que poseen una cadena lateral con función eténica. En la reacción de Perkin, las sales del ácido monobásico que actúan sobre el aldehido reaccionan por el grupo CH_2 más próximo al COOH, para producir el ácido eténico, que por pérdida subsiguiente de CO_2 da origen al carburo. Así pueden generarse el anol y su anhidrol metílico, el anetol, el chavicol y su anhidrol el estragol, el eugenol y otros de composición análoga.

La reacción de Perkin quizá tenga aún más importancia que la explicativa de la síntesis de los compuestos reseñados en los párrafos precedentes; podría explicarse igualmente la de los resultantes de la hidratación de los etenos o de las substancias que contienen ese enlace, por ejemplo, la del ácido ricinoleico; pero conceptúo de más interés la fijación de amoníaco para engendrar los aminoácidos integrantes de los albuminoides. La adición de amoníaco a los etenoicos teóricamente da un amino ácido

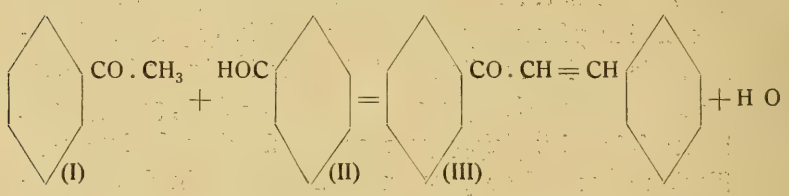
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + 2NH_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHNH^2 \\ | \\ COONH_4, \end{array}$$

y como el ácido acrílico puede dar las alaninas, el fenilacrílico y el paraoxifenil-acrílico son capaces de originar la fenilalanina y la paraoxifenilalanina (tirosina). Y experimentalmente hase conseguido la adición de amoníaco a los etenoicos calentándoles juntos a 100°, y aun fijar dos moléculas del mismo gas sobre los ácidos bietiléni-

cos. Fischer y Raske han obtenido el ácido biamino valeriánico fijando dos moléculas de amoníaco en el ácido vinilacrílico (*).

***

Gran semejanza con la reacción de Perkin tiene la de Claisen entre aldehidos aromáticos y cetonas metílicas mixtas. Es sabido que los grupos $CH_2 - CO$ poseen la cualidad de combinarse con los aldehidos derivados del benzeno en presencia de agentes de condensación, como el etilato sódico, dando lugar a compuestos de enlace etilénico. En las plantas existen substancias que contienen la ligadura expresada y que derivan de la *calcona* (III), núcleo cuyo origen es la acción química efectuada entre la acetofenona (I) y el aldehido benzoico (II).

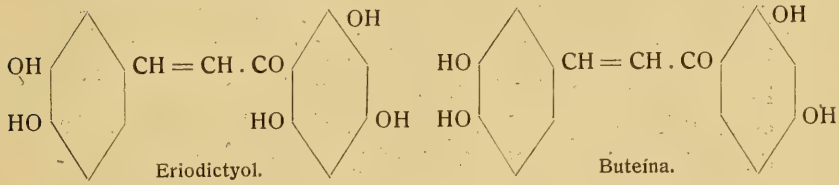


Las materias colorantes de núcleo calcónico que tiñen muchas flores y algunos frutos son derivados oxigenados de la calcona, de suerte que las plantas podrían formarlas combinando los aldehidos oxibenzoicos con la oxiacetofenona. Los aldehidos hállanse, como atrás se indicó, en varias plantas, el salicílico entre otros, y las cetonas oxihidriladas también se hallan bastante difundidas en los vegetales; la orto-oxiacetofenona está contenida en la esencia de la *Chionia glabra*; et anhidrol metílico de la para-oxiacetofenona contiénele la esencia de anís; el anhidrol metílico de

(*) *Berichte d. Deuts. Chemischen Gesellschaft*, tomo XXXVIII, página 3.607.

la resacetofenona (peonol) ha sido encontrado en la esencia de la corteza de la *Peonia Moutan.*

Los compuestos generados en la condensación de los arriba citados hállanse en las plantas unas veces libres, como el eriodictyol y su éter metílico el homoeriodictiol; otros en forma de glucósidos, cuales la narangenina, la hesperetina, la buteína, etc.



Eriodictyol. Buteína.

El problema ahora es averiguar cómo forman las plantas tales productos de enlace eténico. Los organismos trabajan siempre para los fines analíticos o sintéticos con fermentos, y de las plantas se han extraído algunos de éstos que realizan síntesis inesperadas, como las de los metilglucósidos, y, en general, éteres metílicos de diversas substancias de función alcohólica, con la emulsina. Fermentos realizan la hidrolisis de las grasas y la síntesis a expensas de los ácidos grasos y de la glicerina, y también esos agentes fragmentan por hidratación la molécula albuminoidea en péptidos y aminoácidos, aunque no se haya demostrado la cualidad sintética con los ácidos aminados más corrientes en la naturaleza.

Si a fermentos se atribuye, en el estado actual de los conocimientos bioquímicos, esas acciones de análisis y de síntesis, a igual causa debe referirse la condensación de dos moléculas de cuerpos distintos y su deshidratación posterior.

Discurriendo de este modo hemos tratado de sintetizar diversas substancias, pero ante todo se presentó la dificultad, que quizá por no estar bien resuelta sea la causa del fracaso de nuestros ensayos: es la disolución de los ingredientes

empleados; casi ninguno es soluble en agua, y para ponerlos en contacto es preciso acudir a un disolvente que no ejerza acción nociva sobre el fermento. En los trabajos de Bourquelot, para sintetizar el metilglucósido utilízase alcohol de diferentes concentraciones, y hasta acetona con éxito; pero el hecho de que en esos casos se obtengan resultados satisfactorios con tales disolventes, no presupone que en el actual deban conducirse de la misma manera. Tan interesante parece mantener en disolución en la síntesis bioquímica los productos que en ellas intervengan, que Bourquelot establece un principio que dice: «para un alcohol de concentración determinada, la cantidad de glucósido formado es proporcional a la de glucosa disuelta» (*). En unos ensayos hemos empleado alcohol de distintas concentraciones; en otros, acetona.

Primer grupo de ensayos. Con extractos acuoso-glicéricos de órganos animales.—En colaboración con el Dr. F. Bustamante.

Los extractos acuoso-glicéricos de páncreas, de riñón y de hígado de buey (30 cm.), se mezclaron con acetato sódico (6,80 gr.), aldehido benzoico (5 gr.) y agua aséptica (10 gramos), agregándose al conjunto tolueno, para evitar la acción de los gérmenes del aire. La mezcla se mantuvo a 37° durante ocho días, al cabo de los cuales fué destilada en corriente de vapor para separar el aldehido benzoico, y en el residuo se investigó, sin éxito, la presencia del ácido cinámico que suponíamos había de formarse. Este experimento fué repetido muchas veces en líquidos alcohólicos y acetónicos con resultados negativos.

El aldehido benzoico fué substituído en otras experiencias por vanilina y furfurol en cantidades equimoleculares, no encontrándose los ácidos ferúlico y furfurol-acrílico que debían generarse.

(*) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, tomo X, págs. 361 y 393.

Segundo grupo de ensayos. Con emulsinas del piñón y de la almendra.—En colaboración con el Dr. Esteve.

Las operaciones con emulsina se realizaron de igual manera que con los extractos glicéricos animales. Se repitieron con la misma insistencia, y sólo se consiguió tener el ácido procedente de la oxidación del aldehido empleado, particularmente cuando se trabaja con el aldehido benzoico. Para sustraer esta substancia a la oxidación, procedióse en frascos grandes, de los que se eliminó el aire por una prolongada corriente de anhídrido carbónico, con lo cual no se mejoró en nada el resultado.

Tercer grupo de ensayos. Con semillas desengrasadas por prensación y lavado con éter.—En colaboración con el doctor Tarrés.

Los ensayos practicados con benzaldehido y furfurol en medio alcohólico o acetónico, y con reacciones ácida o alcalina débiles, no han conducido a resultados positivos; en cambio, utilizando el aldehido acético, hase podido patentizar la existencia de ácido β-crotónico, por su olor semejante al butírico, por descolorar el agua de bromo, formando un precipitado amarillento soluble en éter y por dar un precipitado blanco insoluble en el alcohol con el acetato básico de plomo.

El originarse ácido crotónico con almendra, piñón, ricino y avellana, aunque en corta cantidad y no poder producirse las demás reacciones semejantes con otros aldehidos, induce un poco a la sospecha, porque el etenal es fácilmente aldolizable y el aldol puede oxidarse con formación de ácido β-oxibutírico, que es capaz de generar, deshidratándose ácido crotónico y porque los fermentos de las semillas oleaginosas resisten más de 100° sin sufrir más que leves atenuaciones. Por estas razones no hay contraprueba exacta.

Con el aldehido salicílico la reacción ofrece también algunas dudas. Hase procedido, como con los compuestos antes citados, separando el exceso de aldehido con el bisulfito sódico y extrayendo el ácido cumárico que se forma, después de

acidular con sulfúrico con gran cantidad de éter. En unas pruebas hase obtenido una corta cantidad de substancia que ofrece algunas reacciones del ácido cumárico; en otras hay una materia que con álcali se vuelve amarilla, hecho que induce a sospechar la presencia de *cumarina*, la lactona del ácido cumárico, pero la reacción Leach no fué del todo concluyente (*).

En vista de estos ensayos, unos negativos y otros dudosos, imputables a que los fermentos deben ser específicos y a encontrarse en las plantas productoras de las substancias eténicas en ellas existentes, practicamos otros acerca de la síntesis del ácido cafeico, utilizando para esto los fermentos del café extraídos por el método que es usual para la emulsina y aldehido protocatéquico con acetato sódico en alcohol de 40 por 100. Las experiencias hechas reiteradamente no tuvieron éxito por no haberse comprobado la formación de ácido cafeico, por lo cual desistimos de continuarlas con fermentos de plantas de la familia de las umbelíferas, que contienen el isomero del ácido cafeico, sus anhidroles metílicos y sus lactonas. No fueron mucho más halagüeños los resultados obtenidos en la síntesis de la *calcona*, utilizando los fermentos vegetales y aldehido benzoico con acetofenona en alcohol de 50 por 100. Se mantuvo la mezcla doce días a 37°, y después de eliminar el benzaldehido por agitación con bisulfito sódico saturado, y se calentó el filtrado en baño de maría para ver de formar una combinación doblemente bisulfítica de la calcona, lo cual no se consiguió.

Tampoco se obtuvo ningún resultado en el ensayo sintético de la *orto-oxi-calcona* con los mismos fermentos que en el caso anterior y aldehido salicílico con acetofenona en cantidades calculadas. Después de doce días de contacto se destiló el conjunto en corriente de vapor de agua; el destilado se agotó con éter, y el residuo etéreo se agitó con clorofor-

---

(*) LEACH: *Food Anaelysis*, 3.ª edición, pág. 867.

mo, que disuelve el aldehido salicílico y la acetofenona, y no la o-oxi-calcona. Todo el residuo de la extracción con éter se disolvió en cloroformo, de suerte que no se produjo la o-oxi-calcona.

Los ensayos realizados con el fin de lograr una demostración categórica del mecanismo ideado por Perkin para formar substancias con enlaces eténicos no han dado resultado bastante precisos por los procedimientos seguidos; mas esto no quiere decir, que la reacción no tenga lugar en los organismos vivos, sino que hay que tomar otros caminos, tales como operar con jugos obtenidos a presión con arena finamente dividida.

ANÁLISIS DE ALGUNAS MIELES ESPAÑOLAS

POR JOSÉ RANEDO SÁNCHEZ

Como material para el trabajo hemos dispuesto de las siguientes muestras: dos mieles de la Alcarria, dos de Oropesa (Toledo, casi Extremadura) y cinco de Galicia. Estas últimas proceden: una de la provincia de Pontevedra, otra de la provincia de la Coruña y otras tres de la provincia de Lugo, de los pueblos de Chantada, Coeses y San Clodio.

La dificultad de proporcionarnos muestras de otras regio nes, con la garantía de pureza necesaria, ha sido causa de que los análisis se limiten a las mieles de las procedencias citadas.

A pesar del corto número de muestras analizadas, creemos que los datos obtenidos pueden servir de tipos, ya que la composición de todas las variedades de mieles españolas parece oscilar, teniendo como límites, por un lado, las de la Alcarria, y por otro, las del Norte, de las que pueden considerarse representantes las de Galicia.

Además del azúcar invertido, componente esencial de la miel, se encuentran en ella otras muchas substancias, como son: sacarosa, maltosa, dextrina, ácidos orgánicos, albúminas, fosfatos, cloruros, materias colorantes, aromáticas, fermentos, etc., etc.

Aun siendo tan numerosas (como ya veremos en algún capítulo de este trabajo) las determinaciones efectuadas en las mieles, es natural que en los análisis corrientes no se efec

túen todas, y sí únicamente aquellas que puedan suministrar los datos necesarios para juzgar de la calidad de la muestra.

Como determinaciones que puedan servir de base para el establecimiento de las condiciones alimenticias de una miel se suelen efectuar las siguientes:

Densidad de las disoluciones (al 50 por 100).

Acción sobre la luz polarizada (antes y después de la inversión).

Cenizas.

Azúcar reductor.

Sacarosa.

Substancias nitrogenadas.

Acidez.

Comportamiento con el reactivo de Ley.

Comportamiento con el reactivo de Fiehe.

Examen microscópico.

También se da importancia, en los trabajos recientes, para el establecimiento de la pureza de una miel, a la determinación de fermentos.

Aparte de estas determinaciones, que se han efectuado con todas las muestras (faltan algunas respecto a la procedente de Pontevedra, que no se realizaron por disponer de muy poca cantidad), se han hecho, con algunas, otros ensayos y reacciones que se puntualizan en el lugar correspondiente.

Análisis propiamente dicho.

1.° *Determinación de la densidad.*—La especial consistencia de la miel hace engorrosa la determinación directa de esta constante. Claro es que en algunas variedades podría determinarse fácilmente, por ser completamente líquidas, pero en la mayoría de los casos habría que fluidificarlas por la acción del calor, y consiguiéndose por efecto de la distinta

composición esta fluidez a muy distintas temperaturas, no habría unidad en las determinaciones o se necesitaría adoptar una temperatura bastante elevada, con lo cual se dificultaría la obtención de tal dato.

Por semejantes razones no se suele determinar la densidad directamente en la miel, sino que se determina en sus disoluciones acuosas concentradas (50 por 100), que proporcionan números perfectamente comparables y de más fácil obtención.

Las determinaciones pueden hacerse por el método del frasco o por la balanza de Westphal.

Nosotros empleamos esta última, y operando con disoluciones al 50 por 100, exactamente calentadas a 15°, obtuvimos los siguientes números:

PROCEDENCIA		Núm.	Densidad de la disolución a 50 por 100 a 15°.
Alcarria		1	1,2
Alcarria		2	1,2
Oropesa		1	1,18
Oropesa		2	1,16
Galicia	Pontevedra	»	1,105
	Coruña	»	1,1063
	Coeses	»	1,115
	Chantada	»	1,115
	San Clodio	»	1,112

Con densidad mínima aparece una de las muestras de Galicia (Pontevedra) y con la densidad máxima las muestras de la Alcarria.

En la determinación de esta constante se aprecia muy bien (igualmente que en el contenido en azúcares, nitrógeno, etc.) una gran analogía entre las muestras de la misma procedencia.

Con las examinadas por nosotros podrían formarse cuatro grupos:

1.°	Alcarria.....	D 1,2
2.°	Oropesa.....	D 1,16-1,18
3.°	Pontevedra y Coruña.....	D 1,105-1,1063
4.°	Coeses, Chantada y San Clodio...	1,112-1,115

Determinación del agua.

Para la determinación del agua en la miel se siguen distintos procedimientos, que pueden dividirse en tres principales:

1.° Procedimientos de determinación fundados en la pérdida de peso a una cierta temperatura y en condiciones que varían para cada método operatorio.

2.° Procedimientos basados en la determinación de la densidad de disoluciones acuosas de la miel.

3.° Procedimientos que se fundan en la determinación del índice de refracción.

De los métodos basados en la determinación de la pérdida de peso hemos ensayado tres, obteniendo los resultados que a continuación se indican.

Primer procedimiento. Modo de operar.—Se pesa, en una capsulita de fondo plano, tarada de antemano, en unión de un agitador, próximamente 1 gr. de miel, se diluye con algo de agua para extenderla por el fondo de la cápsula, se evapora a baño de María y se deseca a 105°, hasta no obtener variación de peso en dos pesadas consecutivas.

El procedimiento, que a primera vista parece bueno y sencillo, no nos pudo dar peores resultados.

En efecto, por desecación a 105°, no solamente se desprende el agua, sino que hay un principio de descomposición, llegando, algunas mieles sobre todo, a caramelizarse en alto grado, haciendo imposible la determinación.

Nosotros empleamos este procedimiento con varias muestras, no logrando con ninguna de ellas obtener pesadas concordantes.

Segundo procedimiento. Modo de operar.—En una cápsula de porcelana se pesan unos 5 gr. de miel, y después de desleídos en agua se mezclan con unos 25 gr. de arena enrojecida. Se evapora en el baño de María y se deseca en la estufa de agua hasta peso constante.

Hemos observado que con un poco de paciencia se consigue una buena interposición de la arena y la miel, sin necesidad de añadir agua, consiguiendo así un gran ahorro de tiempo en la desecación.

Empleando este procedimiento obtuvimos, para las muestras examinadas, los siguientes números:

PROCEDENCIA		Núm.	Cantidad de agua por 100.
Alcarria		1	18,3
Alcarria		2	18,1
Oropesa		1	18,75
Oropesa		2	16,88
Galicia	Pontevedra	»	25,25
	Coeses	»	18,16
	Chantada	»	20,20
	San Clodio	»	22,22

Por el cuadro anterior se ve que la cantidad de agua es más elevada en las mieles gallegas. Desde luego está relacionada con la fluidez, dando el número más alto una muestra de Galicia, completamente líquida.

Tercer procedimiento. Determinación de la cantidad de agua por desecación en el vacío.—La desecación en el vacío es procedimiento recomendado en todos los libros como el más exacto, pero a pesar de esto debe haber sido poco empleado, ya que proporciona (por lo menos a nosotros nos los ha proporcionado) números mucho más bajos que la desecación al aire, y los números que figuran en todos los análisis más bien concuerdan con los obtenidos por nosotros por desecación a 100°, en el aire, que con los obtenidos en el vacío.

El aparato empleado para esta determinación ha sido una estufa que construye, para desecaciones en el vacío, la casa Paul Altmann. La estufa es de forma cllíndrica, con doble pared para colocar agua, siendo las partes correspondientes a las bases de vidrio, y una de ellas movible y unida a una compuerta que ajusta, cerrando herméticamente por medio de unos tornillos de presión. Además está provista la estufa de manómetro para indicar la presión interior, orificio para el termómetro, refrigerante esférico en comunicación con el depósito de la doble pared, orificio para llenar este depósito y de dos espitas con llave, una para comunicar con el aparato de vacío (trompa generalmente) y otra para dar entrada al aire cuando termina la operación.

En el Röttger (*) se recomienda la desecación a 100°. Nosotros la hicimos, por primera vez, a una temperatura algo inferior (90-96), preparando las muestras, como en el caso de desecación al aire, mezclando unos 5 gr. de miel diluídos en agua con unos 25 gr. de arena cuarzosa enrojecida. Después de hacer el vacío y calentar un rato, es preciso, para expulsar el vapor, dar con frecuencia entrada al aire y repetir los enrarecimientos hasta no observar agua en los cristales de la estufa.

Trabajando de este modo la operación se hace interminable, no siendo este el mayor inconveniente, pues además son inevitables las proyecciones de arena fuera de las cápsulas.

Para evitar tales inconvenientes se hizo (en cuatro muestras) la desecación entre 60 y 70, procurando tener un espacio enrarecido en el que penetraba (* *) una corriente de aire.

Para conseguir esto se pone la estufa en comunicación

(*) H. Rottger: *Lehrbuch der nahrungsmittel Chemie*, tomo I, página 545.

(* *) J. Fiehe und Ph. Stegmüller. *Arbl. Kais. Gesund. Amt.* 40-305-56.

con la trompa, y sin dejar de funcionar ésta, se abre un poco, la llave libre de la estufa. De este modo se consigue una corriente continua de aire que evita por completo la precipitación de agua en los cristales, sin que el manómetro deje de indicar un gran enrarecimiento. Operando de este modo y no diluyendo la miel en agua, sino interponiéndola por cuidadosa agitación con la arena, se consiguieron pesadas concordantes a las cuatro mañanas de calefacción.

Para que pueda observarse la marcha de la operación doy a continuación un cuadro de las pérdidas de peso en los distintos días:

Procedencia.	Número.		Grs.	Peso en los distintos días.		Agua por 100.
Alcarria.....	2	Peso de la cápsula arena miel.....	69,73	1.º 2.º	69,3 69,2	15,86
		Idem de la cápsula más arena.....	66,2	3.º 4.º	69,17 69,17	
		Peso miel....	3,53			
Chantada...	»	Peso de la cápsula arena miel.....	78,48	1.º 2.º	77,82 77,63	15,86
		Idem de la cápsula miel.....	73,23	3.º 4.º	77,58 77,58	
		Peso miel....	5,17			
Oropesa.....	1	Peso de la cápsula arena miel.....	66,28	1.º 2.º	65,82 65,7	14,58
		Idem de la cápsula arena.....	61,96	3.º 4.º	65,75 65,65	
		Peso miel....	4,32			
Galicia.....	2	Peso de la cápsula arena miel.....	86,04	1.º 2.º	85,42 85,32	22,36
		Idem de la cápsula arena.....	82,28	3.º 4.º	85,32 85,32	
		Peso miel....	3,22			

La gran diferencia de los números obtenidos por desecación a 100° y los obtenidos por este procedimiento debe atribuirse a que la miel ya a 100° sufre un principio de descomposición.

Determinación de la cantidad de agua partiendo de la densidad de disoluciones acuosas de la miel.—El fundamento de esta determinación estriba en el hecho de que estando la miel, en su mayor parte, constituída por azúcar y agua, la densidad de sus disoluciones ha de estar condicionada por la relación en que estas substancias se encuentren.

Las tablas que se usan para estas determinaciones han sido hechas tomando la densidad de disoluciones azucaradas de concentración conocida. Por esta causa sólo pueden dar resultados aproximados, ya que en la miel se encuentran otras substancias que pueden hacer cambiar la densidad de sus disoluciones.

Las tablas más usadas son las de Halenke y Möslinger, que han sido hechas para determinar el extracto de los vinos, y la de Windisch, que puede utilizarse para determinar el extracto en cervezas, vinos azucarados, licores, etcétera.

Todas estas tablas dan la cantidad de extracto (azúcares) y puede considerarse la diferencia hasta 100 como la cantidad de agua.

J. Fiehe y Ph. Stegmüller, en el trabajo ya citado, encontraron ser mucho más inexacta la determinación por medio de las tablas de Halenke y Möslinger que las efectuadas valiéndose de las tablas de Windisch, o de la correspondiente fórmula.

Los números que nosotros damos han sido obtenidos utilizando las tablas de Windisch:

PROCEDENCIA		Número.	Densidad a 15° de la disolución al 10 por 100.	Cantidad de agua por 100.
Alcarria.....		1	1,031	22,2
Alcarria.....		2	1,031	22,2
Oropesa.....		1	1,0325	19,8
Oropesa.....		2	1,0315	21
Galicia....	Coruña.....	»	1,029	27,1
	Chantada....	»	1,031	22,2
	Coeses.....	»	1,031	22,2
	San Clodio..	»	1,031	22,2

Las cifras obtenidas por este procedimiento son, como se ve, mucho más elevadas que las obtenidas por pérdida de peso. Además, se observa que mieles que dan distinta cantidad de extracto y cuyo contenido en azúcar es muy diferente tienen, sin embargo, la misma densidad en sus disoluciones al 10 por 100.

Debe, por lo tanto, emplearse este procedimiento con muchas reservas y aceptar sus resultados únicamente como aproximados.

Procedimiento de determinación de la cantidad de agua basado en la determinación del índice de refracción.—La determinación de la cantidad de agua a partir del índice de refracción ha sido aconsejada por F. Utz (*). El autor examinó varias muestras y obtuvo buenos números utilizando las tablas de Tolman y Smith (**). Para las determinaciones empleó el refractrómetro de Abbe y la temperatura de 20°. Antes de determinar el índice de refracción debe calentarse y agitar la miel para homogeneizarla.

Solamente obtuvo resultados inexactos en el caso de ser el índice de refracción muy elevado.

El mayor índice observado fué 1,4958, correspondiente a

(*) *Zeitschrif für Angewandte Chemie*, 21-1319.
(**) *Journal of the American Chemical Society*, 28-1476.

un 82,1 por 100 de substancia seca. El más bajo fué 1,4788, que corresponde a un residuo seco de 75,5 por 100.

Si la miel muestra un índice de refracción inferior a 1,4775 pasa del límite del contenido en agua (25 por 100, correspondiente a una densidad de 1,1 de la disolución al 50 por 100).

Según Tolmann y Smith, las distintas clases de azúcares, para la misma concentración, no hacen variar los índices, pudiéndose, por lo tanto, emplear este método, salvo en los casos que exista dextrina.

Los resultados obtenidos por nosotros empleando este procedimiento los damos a continuación:

PROCEDENCIA		Número.	Índice de refracción a 20°.
Alcarria		1	1,4972
Alcarria		2	1,487
Oropesa		1	1,4915
Oropesa		2	1,492
Galicia	Pontevedra	»	1,4783
	Coruña	»	1,4752
	Chantada	»	1,486
	Coeses	»	1,4855
	San Clodio	»	1,482

Como se ve, el índice menor observado por nosotros no se aparta mucho del menor observado por F. Utz. Este autor obtiene como número más bajo 1,4798; nosotros obtenemos, para una de las mieles de Galicia, 1,4752. En el caso de Utz corresponde el índice encontrado a una cantidad de agua igual a 24,5 por 100; en nuestro caso corresponde el índice encontrado a una cantidad de agua igual a 25,5 por 100.

El número más alto obtenido por Utz es 1,4958; nosotros obtenemos para una de las mieles 1,4972.

En el caso de Utz, corresponde el mayor índice encontrado a una cantidad de agua igual a 17,9 por 100; en nues-

tro caso, el índice encontrado corresponde a una cantidad de agua igual a 18,3 por 100. Entre estos números no hay tanta analogía, puesto que siendo nuestra miel más rica en agua, tiene, sin embargo, un índice de refracción más elevado que la correspondiente de Utz, que era menos acuosa.

Comparando los índices obtenidos por nosotros y las cantidades de agua encontradas por desecación a 100° y al aire, se observa, aun cuando no una pequeña concordancia (*), una indudable relación entre el índice de refracción y la cantidad de agua.

Para hacer patente esta relación damos el siguiente cuadro comparativo.

PROCEDENCIA		Número.	Índice de refracción observado.	Cantidad de agua por 100.
Alcarria		1	1,4972	18,3
Alcarria		2	1,487	18,1
Oropesa		1	1,4915	18,75
Oropesa		2	1,492	16,88
Galicia	Coruña	»	1,4752	25,25
	Coeses	»	1,4855	18,16
	Chantada	»	1,486	20,20
	San Clodio	»	1,482	22,2

De todo lo expuesto se deduce: Que si bien el método refractométrico no puede dar datos de una exactitud muy rigurosa, sería muy útil un estudio más detenido, con los trabajos originales a la vista (* *), ya que parece ser más

(*) La discrepancia en el caso de la muestra número 2 de Oropesa y la de la Alcarria número 1, acaso tenga explicación en haber estado esta última muestra en un frasco muy grande y mal tapado, y haberse efectuado la determinación refractométrica con mucha posterioridad a la determinación de agua por pérdida de peso.

(* *) Nosotros no disponíamos de los trabajos originales y por eso no pudimos comparar los términos intermedios. Lo transcripto de los trabajos de F. Utz ha sido tomado de una referencia del *Centralblat*, 1908, II, pág. 263.

exacto que el método fundado en las densidades y tener en su favor la circunstancia de ser el más rápido de todos.

Determinación de las cenizas.—Para la determinación de las cenizas procedimos del siguiente modo: Próximamente unos 10 gramos de miel se carbonizan, por medio de una llama pequeña, en una cápsula de platino. La masa carbonosa se lava repetidas veces con pequeñas cantidades de agua que se filtran por un filtro de peso de cenizas conocido. El carbón y el filtro se incineran en una cápsula de platino, y terminada la incineración se añaden sobre la cápsula las aguas de loción. Se evapora hasta la sequedad al baño de María y se enrojece el residuo débilmente. La cápsula, después de fría en el desecador, se pesa.

Siguiendo esta técnica hemos obtenido para las muestras examinadas los siguientes números:

PROCEDENCIA		Número.	Cantidad de cenizas por 100.
Alcarria		1	0,06
Alcarria		2	0,13
Oropesa		1	0,02
Oropesa		2	0,33
Galicia	Coruña	»	0,36
	Coeses	»	0,65
	Chantada	»	0,42
	San Clodio	»	0,43

En muchos casos, sobre todo cuando la cantidad de cenizas es considerable, se determina en ellas el ácido fosfórico y también la alcalinidad.

Para estos fines se añade sobre las cenizas un poco de agua y un volumen, exactamente conocido y en exceso, de disolución decinormal de ácido clorhídrico. Se colocan los líquidos en un matraz Erlenmeyer, tapado con un vidrio de reloj, y se hierve al baño de María durante diez minutos.

La disolución fría se valora, en presencia de unas gotas de fenoltaleína y anaranjado de metilo, hasta que vire el anaranjado, con una disolución decinormal de sosa. Llegado este momento, se añaden 10 c. c. de disolución neutra de cloruro de calcio al 40 por 100 y se valora de nuevo con la sosa, hasta que se produzca el color rojo por la fenoltaleína. Los centímetros cúbicos que acusa el anaranjado de metilo dan la alcalinidad de las cenizas. Los centímetros cúbicos de disolución decinormal de sosa gastados en la segunda valoración, multiplicados por 47,52, dan, en miligramos, el contenido de las cenizas en el radical PO^4.

La determinación del ácido fosfórico puede también hacerse en la disolución nítrica de las cenizas, empleando el método del molibdeno.

El color de las cenizas obtenidas por nosotros de las mieles gallegas, y en especial de las muestras San Clodio y Coeses, es verde, lo que nos hizo sospechar la presencia del manganeso.

Le hubiéramos determinado cuantitativamente, mas la circunstancia de no disponer de mucha cantidad de miel y, sobre todo, la de haber encontrado sobre este asunto un trabajo (*) respecto a las mieles alemanas, nos hizo abandonar nuestro propósito.

El autor de esta investigación determinó el manganeso en 25 muestras de miel por el procedimiento colorimétrico encontrando como cantidad mínima, por ciento, 0,00004, y como cantidad máxima 0,0044. Las mieles, ricas en manganeso, precipitan abundantemente con el tanino por el procedimiento de Lund.

No siendo el contenido en manganeso proporcional a la

(*) El trabajo aludido es de A. Gottfried, publicado en el *Pharmaceutical Journal*, 1911, II, pág. 276. Nosotros encontramos una referencia de este trabajo en los *Annales de Chimie Analytique*, 1912, página 154, y, posteriormente, otra en el *Chemiches Centralblatt*, 1911, página 714.

cantidad de cenizas y guardando, en cambio, relación con la proporción de substancias nitrogenadas, podría suponerse que este metal no proviene del néctar de las flores, sino más bien de las abejas.

Determinación de la acidez.

La miel tiene reacción ácida. La razón de este carácter ha sido muy discutida, estando el asunto, actualmente, aunque muy esclarecido, no completamente resuelto.

En general, suele expresarse la acidez en ácido fórmico. Es esto debido, sin duda, a la creencia (fundada en el hecho de ser el ácido fórmico el segregado por el aguijón de las abejas) de que este ácido es el predominante en la miel.

No siendo así, y habiéndose, por el contrario, demostrado que la cantidad de ácido fórmico, en el caso de que exista preformado en la miel, es muy exigua, parece lo más apropiado no expresar la acidez refiriéndola a este ácido ni tampoco al málico, como hacen otros, sino más bien (siguiendo a Fiehe y Stegmüller) (*), dar como dato analítico el número de centímetros cúbicos de disolución normal o decinormal de sosa necesarios para neutralizar la acidez de 100 gramos de miel.

A. Heiduscka y G. Kaufmann (**), con objeto de determinar los distintos ácidos, sometieron a la destilación con vapor de agua 100 gramos de miel. Destilaron hasta recoger 1.000 c. c., separando de este modo todos los ácidos volátiles. La cantidad total de estos ácidos, encontrada en la primera serie de investigaciones, fué equivalente a 2,35

(*) Trabajo ya citado.

(**) Trabajo original en el *Süd-Apot-Zeitung,* 53, 118. Referencia en el *Chemiches Centralblatt,* 1913, 1-1, pág. 1.221.

centímetros cúbicos de potasa decinormal. En la segunda serie de determinaciones encontraron ser equivalentes a 1,76 c. c.

Estas valoraciones las hicieron en 50 c. c. del líquido destilado y utilizando lejía centinormal de potasa.

El resto de los líquidos destilados fué dividido en dos partes iguales, que se neutralizaron exactamente con potasa, empleando papel de tornasol como indicador, y se concentraron hasta pocos c. c. En una de las partes determinaron el ácido fórmico por el método de Wegener con el óxido de carbono, y en la segunda lo determinaron por el procedimiento del cloruro mercúrico de Auerbach y Plüderman. Los números encontrados en estas investigaciones fueron: término medio por el procedimiento del óxido de carbono, 0,0072 por 100; término medio por el procedimiento del cloruro mercúrico, 0,006 por 100.

En una segunda serie de determinaciones obtuvieron:

Término medio por el procedimiento del óxido de carbono, 0,0046 por 100.

Término medio por el procedimiento del cloruro mercúrico, 0,0037 por 100.

Tan pequeñas cantidades muy bien pudieran formarse por destrucción del azúcar existente.

El resto de los ácidos volátiles estaría formado, según los autores, por una mezcla de los ácidos butírico, valeriánico, cáprico y caprílico.

Para la determinacion de los ácidos no volátiles utilizaron los autores el procedimiento de Heiduscka y Quincke (*), con algunas variantes. Encontraron, como términos medios, 0,0225 de ácido láctico y 0,0019 de ácido málico. El ácido tartárico sólo se encontró en indicios, faltando por completo el ácido sucínico. La suma de los ácidos da un término me-

---

(*) Arch-d-Pharm. (245), 458. *Chemiches Centralblatt*, 1907, II, página 1.870.

dio de 3,69 c. c. de potasa decinormal (segunda serie de determinaciones).

La cantidad total de ácidos volátiles y fijos fué encontrada, en término medio, equivalente a 22,08 c. c. de potasa decinormal en la primera serie de determinaciones, y a 16,74 en la segunda.

Han determinado, pues, los autores, una cuarta parte de las substancias que dan reacción ácida a la miel.

Una parte de la potasa gastada en la valoración puede suponerse que es debida a carbónico combinado. Otra parte de las substancias productoras de la acidez, que no puede atribuirse a ácidos volátiles ni a materias extraíbles por el éter, consistirá probablemente en fosfatos y albuminatos.

Ácidos volátiles de la cera o de pesos moleculares elevados no se han logrado demostrar sino en muy pequeñas cantidades.

Con posterioridad a este trabajo ha publicado otro H. Fincke (*), demostrando que pequeñas cantidades de ácidos volátiles se producen, en presencia de ácido sulfúrico o fosfórico, por destrucción del azúcar.

Para evitar esto se disuelven 100 gr. de miel en agua, hasta formar 300 c. c., y se añade, en lugar de ácido fosfórico, 1,5 gr. de ácido tartárico. El liquido así resultante lo somete a la destilación con vapor de agua y recoge un volumen de 500 c. c.

La destilación la efectuó el autor utilizando un aparato especial con una ampolla, en el recipiente productor del vapor y el aparato en que está contenida la miel, cuyo objeto es poder regular con facilidad la corriente. Además, tanto el matraz en que se coloca la disolución de miel, como el que sirve para recoger el destilado, están provistos de ampollas análogas a las que se usan para destilar el amoníaco por el

(*) *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 23-255. Referencia en el *Chemithes Centralblatt*, 1912, I, pág. 1.584.

método de Kjeldahl. En el segundo matraz, destinado a recoger el destilado, se colocan 0,5 gr. de carbonato cálcico. Recogidos 500 c. c. del destilado, se evaporan, primero a llama directa, y después en baño de María hasta un volumen de 30 ó 50 c. c. Se filtra, se lava el filtro con agua y se vuelve a evaporar hasta 25 c. c. En este líquido determina, en presencia de 0,25 gr. de acetato sódico y 2 c. c. de una disolución al 10 por 100 del cloruro mercúrico, la cantidad de ácido.

H. Fincke deduce de sus trabajos que no puede ser considerado el ácido fórmico como componente normal de la miel, puesto que en muchas no existe. Generalmente el contenido en ácidos volátiles (expresado en fórmico) no pasa de 0,003 por 100.

Éter fórmico no pudo demostrarlo.

El contenido en ácidos libres osciló entre 0,8 y 3,2 c. c. de lejía normal de sosa. Solamente una muestra de miel de coníferas mostró una acidez de 4,2 c. c.

Respecto a la cuestión de si el ácido fórmico se encuentra formado en las mieles o se forma durante la destilación, propone el autor, para resolverla, valorar separadamente el ácido fórmico en distintas fracciones obtenidas al destilar. En el caso de encontrarse ya formado, la cantidad encontrada en los primeros destilados habría de ser mayor que la existente en los últimos.

Es de extrañar que después de estas consideraciones y haber emprendido Fincke un trabajo sobre este asunto, no haga más que apreciaciones, sin decir nada en concreto.

Nosotros hemos determinado la acidez total empleando el procedimiento usual. Se operó próximamente con 10 gr. de miel, que se disolvieron en unos 100 c. c. de agua y se neutralizó este líquido con lejía decinormal de sosa empleando la fenoltaleína como indicador.

Aun cuando los trabajos que anteceden ponen de manifiesto lo irracional de expresar la acidez en ácido fórmico,

damos este dato, a más de expresarlo en céntímetros cúbicos, por ser lo corriente en los análisis, y, por lo tanto, de utilidad para poder comparar:

PROCEDENCIA		Número.	100 gr. gastaron c. c. de sosa decinormal.	Corresponde a una acidez expresada en ácido fórmico.
Alcarria		1	24 c. c.	0,11 por 100
Alcarria		2	20,5 c. c.	0,09 —
Oropesa		1	47,9 c. c.	0,22 —
Oropesa		2	65,3 c. c.	0,3 —
Galicia	Coruña	»	86,5 c. c.	0,39 —
	Coeses	»	28,3 c. c.	0,13 —
	Chantada	»	34,8 c. c.	0,16 —
	San Clodio	»	32,1 c. c.	0,24 —

La existencia del ácido bórico en la miel parece ser muy frecuente. G. Buttaner (*), empleando 25 gr. de miel de distintas procedencias, pudo demostrar este ácido por medio de la reacción del papel de cúrcuma, siendo, a pesar de esto, la cantidad de ácido bórico insuficiente para la identificación del éter metílico.

El mismo autor, incinerando 100 gr. de miel, observó que las cenizas daban a la llama una coloración verde muy perceptible.

Determinación del nitrógeno.

La determinación del nitrógeno se efectuó por el método de Kjeldalh, pesando de 5 a 10 gr. de miel y empleando unos 40 c. c. del ácido fosfosulfúrico. En la destrucción completa de la materia orgánica se tardaban dos horas por término medio. Como catalizador empleamos cinco gotas de cloruro platínico y una pequeña cantidad de óxido cúprico.

(*) *Zeitschrf für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 13-139. Referencia en el *Chemiches Centralblatt*, I, 192, pág. 1.327.

El contenido en nitrógeno se suele expresar en materias nitrogenadas, para lo cual basta multiplicar la cantidad de nitrógeno encontrada por 100 por 6,25.

Empleando este procedimiento encontramos para las mieles examinadas los siguientes números:

PROCEDENCIA		Número.	Substancias nitrogenadas por 100.
Alcarria		1	0,82
Alcarria		2	0,2
Oropesa		1	1,67
Oropesa		2	1,41
Galicia	Coruña	»	0,71
	Chantada	»	2,23
	Coeses	»	1,29
	San Clodio	»	1,91

De la comparación de estos números resultan con menor proporción de nitrógeno las mieles de la Alcarria.

Determinación de las albúminas.

En la miel se encuentran substancias albuminoideas y para su determinación se han propuesto diferentes métodos. Uno de los más usados y que tiene la ventaja de ser muy sencillo, es el de Lund (*), que consiste en precipitar las albúminas por una disolución al 0,5 por 100 de tanino y medir el volumen del precipitado por medio de un tubo graduado de una manera análoga a lo que se hace en los vinos para determinar el tanino, según Barth.

El tubo que se emplea tiene una cabida de 40 c. c., teniendo en la parte superior un diámetro de 16 mm. y en la inferior de 8 mm. Esta parte estrechada, cuya cabida es

(*) *Z. U. N.*, 1909, 17, pág. 128.

de unos 4 c. c., está dividida en décimas. La parte superior lo está en medios centímetros cúbicos.

Para hacer una determinación se procede del siguiente modo:

A 20 c. c. de una disolución de miel al 10 por 100 se añade, en el tubo, 5 c. c. de otra de tanino al 0,6 por 100. Se completa el volumen con agua destilada hasta 40 c. c., se mezcla bien y se deja reposar veinticuatro horas.

En las mieles legítimas, ensayadas por el autor del método, no bajó el precipitado de 0,9 c. c., mientras que en las mieles adulteradas llegó, como máximum, a 0,3 c. c.

Ultimamente, a propuesta del mismo autor, la precipitación se efectúa con disolución sulfúrica de ácido fosfovolfrámico, y procediendo como en el caso del tanino, ha encontrado para las mieles naturales un precipitado que oscila entre 0,6 y 2,7, término medio 1,1. En cambio, con las mieles adulteradas no encontró sino de 0 a 0,5.

Kappeller y Gottfried, ensayando mieles puras por este procedimiento, encontraron números comprendidos entre 0,7 y 1,9. En una de las muestras alcanzó el precipitado a 6 c. c.

K. Lendrich y F. E. Nottbohn encontraron en mieles no procedentes de Alemania y empleando el ácido fosfovolfrámico, de 0,35 a 1,45. Algunas mieles de California no pidieron precipitado.

Según Witte, empleando el método del tanino se encuentra, para las mieles puras, un mínimum de 0,9 y de 0,6 cuando se emplea el ácido fosfovolfrámico.

Como para estas determinaciones se necesitan tubos especiales, de los que no disponíamos, no los hemos practicado, y únicamente ensayamos el siguiente método de Soltsien: Una disolución de una parte de miel en tres de agua se acidula con ácido acético y se añade ferrocianuro potásico. Las mieles naturales, según afirma el autor, dan en seguida un precipitado blanco (proteína). En las mieles falsi-

ficadas sólo se produce un ligero enturbiamiento, más o menos teñido de azul por el hierrro existente.

En las muestras por nosotros examinadas no se pudo apreciar, siguiendo este método, precipitado alguno inmediato. Unicamente se observó precipitado, y también coloración, al día siguiente de realizada la reacción. Claro está que este precipitado y coloración es casi seguro que no serán debidos ni a los albuminoides ni al hierro.

(Continuará.)

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

Págs.

I.—Algo sobre los tres problemas principales insolubles, con el solo auxilio de la regla y el compás ordinario, por *Nicolás de Ugarte*. (Concluirá.) 521

II.—Nuevas consideraciones sobre el problema de la Atlantis, por *Lucas Fernández Navarro* 537

III.—Las reacciones de Perkin y de Claisen en los organismos, por *Obdulio Fernández* 553

IV.—Análisis de algunas mieles españolas, por *José Ranedo Sánchez*. (Concluirá.) 564

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 12 pesetas en España y 12 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **1,50 pesetas.**

Ful-tc

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV.—NÚMERO 10
ABRIL DE 1917

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA DE FORTANET
CALLE DE LA LIBERTAD, 29
1917

ADVERTENCIA

Los originales para la Revista de la Academia se han de entregar completos en la Secretaría de la Corporación, antes del día 20 de cada mes, pues de otro modo quedará su publicación para el mes siguiente.

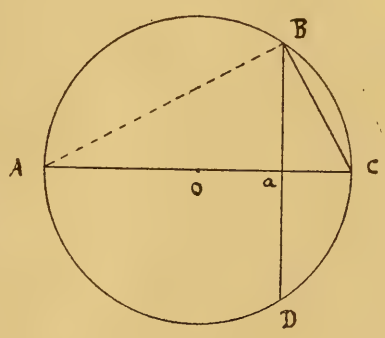
ALGO SOBRE LOS TRES PROBLEMAS PRINCIPALES INSOLUBLES CON EL SOLO AUXILIO DE LA REGLA Y EL COMPÁS ORDINARIO

POR NICOLÁS DE UGARTE

(Conclusión.)

Pasaron muchos siglos desde los trabajos de Arquímedes a los de Vieta, Adriano Romano, Van Ceulen, etc., es decir, a los que se hicieron del siglo XVI en adelante, porque anteriormente apenas si hay algo de importancia en ese largo intervalo, si no es el valor de π que dió Ptolomeo y la fórmula atribuída al indio Arya-Bhata, que vivía hacia el siglo VI de nuestra era. También éste, como Arquímedes, aunque por distinto camino, halló modo de relacionar el lado de un polígono regular inscripto de n lados con otro de $2n$ lados (fig. 24).

F.ª n.º 24.



En el triángulo ABC, aB es $\frac{1}{2}\, l_n$, y $BC = l_{2n}$: La formula de Aria-Bhata es la que los autores de geometría dan para relacionar la cuerda de un arco con la del arco doble, la cual, tomando por *unidad* el *diámetro* AC, es:

$$l^2_{2n} = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{1 - l^2_n}).$$

El valor de $\pi = \frac{355}{113}$ se atribuye a un chino, pero resulta el mismo que en el siglo XVII nos dió Adriano Metius.

Es notable no sólo porque da exactas las cinco primeras cifras decimales (con las cuales hay suficiente para la mayor parte de las aplicaciones), sino por la facilidad de recordarlo, puesto que escritos seguidos, denominador y numerador, son los tres números impares primeros repetido cada uno dos veces.

La suma del valor de Metius, término a término con el de Arquímedes, es precisamente el

$$\frac{355 + 22}{113 + 7} = \frac{377}{120},$$

que se le atribuye a Ptolomeo, el cual por consideraciones especiales que hizo, considerando la circunferencia dividida en 360°, cada grado en 60′ y cada uno de éstos en 60″, y suponiendo el radio dividido en 60 partes iguales, dió para π un valor igual a $3\,\frac{17}{120}$, que es, en efecto, el escrito arriba, resultando menos aproximado que el primero por ser mayor que él y algo más que el segundo respecto al que es menor, puesto que

$$\frac{377}{120} = 3{,}141666, \ldots,$$

el cual es hasta la quinta cifra el que se atribuía a los *Bramines,* o sea,

$$\frac{3927}{1250} = 3{,}1416.$$

El valor de Metius es más aproximado que éste al verdadero.

Su expresión, puesta en forma de fracción contínua, es

$$\frac{314159}{100.000} = 3 + \cfrac{1}{7 + \cfrac{1}{15 + \cfrac{1}{1 + \cfrac{1}{25 + \cfrac{1}{1 + \cfrac{1}{7 + \cfrac{1}{4}}}}}}},$$

cuyas reducidas son

$$\frac{3}{1} < \frac{22}{7} > \frac{333}{106} < \frac{355}{113} > \frac{9208}{2931} < \frac{9563}{3044} > \frac{76.149}{24.239} < \frac{314559}{100.000},$$

entre las cuales están

$$3, \frac{22}{7} \cdot \frac{355}{113},$$

que son los valores ya conocidos de la Biblia, de Arquímedes y de Metius.

Los geómetras del siglo XVI y siguientes pudieron aprovechar los conocimientos trigonométricos. Con ellos llegó Vieta al valor de π, con nueve decimales exactas, y a la notable fórmula del valor de $\frac{2}{\pi}$ constituída por un producto de un número indefinido de términos, que no juzgamos de valor real, aunque, como muchos que se han dado, tengan, digámoslo así, cierta belleza, cierto valor estético especial.

Partía Vieta de las conocidas relaciones

$$\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\theta = \frac{1}{2}(1 - \cos\theta); \qquad \cos^2 \frac{1}{2}\theta = 1 - 2\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\theta;$$

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\operatorname{sen}\theta}{\cos\theta}; \qquad \operatorname{sen}\theta = \frac{1}{2}\text{ cuerda arc } 2\theta,$$

y obtuvo

$$\operatorname{sen}\frac{\theta}{2^n}; \qquad \operatorname{tg}\frac{\theta}{2^n},$$

que aplicó a fracciones de 2π, teniendo en cuenta para sus límites que

$$\operatorname{sen}\theta < \theta < \operatorname{tg}\theta.$$

También Van Ceulen tuvo la paciencia de llevar las bisecciones hasta obtener polígonos de millones de lados para obtener π con 15 decimales exactos.

Huygens indicó el medio de estrechar los límites con las desigualdades

$$\frac{3\operatorname{sen}\theta}{2+\cos\theta} < \theta < \frac{1}{3}(2\operatorname{sen}\theta + \operatorname{tg}\theta),$$

que si no se demuestran claramente, se justifican haciendo ver que las funciones formadas por las diferencias de dos en dos, como

$$f(\theta) = \theta - \frac{3\operatorname{sen}\theta}{2+\cos\theta},$$

da, para su derivada o coeficiente diferencial

$$f'(\theta) = \frac{(1-\cos\theta)^2}{(2+\cos\theta)^2},$$

constantemente positivo que indica que aquella función es creciente, y sucede lo propio a la otra

$$F(\theta) = \frac{1}{3}(2\operatorname{sen}\theta + \operatorname{tg}\theta) - \theta.$$

De ello se aprovechó Snellius, que pudo llegar a 7 decimales exactos sin pasar de un polígono de 96 lados partiendo del exágono, con lo cual Arquímedes sólo obtuvo dos exactos.

Ya Grüenberger, aprovechando trabajos de sus antecesores, llegó a tener π con 39 decimales exactos.

Arquímedes, al parecer, esquivó el empleo de las áreas de los polígonos en sus investigaciones.

Precisamente en ellas se apoyó Gregory en el siglo XVII

para ese objeto. Le siguió Legendre, que obtuvo 15 decimales exactos con polígonos de 2^{15} lados.

Se basaba el procedimiento en que si A y B son las áreas de dos polígonos regulares de n lados, uno inscripto y otro circunscripto,

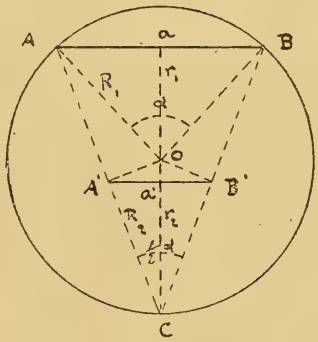
$$A' = \sqrt{AB} \qquad \text{y} \qquad B' = \frac{2A \cdot B}{A + A'},$$

siendo A', B' los análogos de $2n$ lados. Las cuales pueden demostrarse geométricamente o por medio de conocidas fórmulas trigonométricas.

Nacieron con toda naturalidad y sucesivamente los dos procedimientos, llamados uno el cartesiano, de los *isoperímetros*, otro análogo, de Legendre, de las *isoáreas*.

Del primero se aprovechó Euler, reduciéndose su procedimiento a «dado el radio R_1 de la circunferencia en que está inscripto un polígono regular de m lados, cuyo perímetro sea P, hallar el radio R_2 de la en que esté inscripto otro de $2m$ lados, pero de igual perímetro P».

Fª nº 25.



Sentada la fórmula general mediante consideraciones y cálculos que sugiere la figura 25, en que AB es el lado del polígono de m lados, se ve cómo fácilmente se halla el $A'B'$ del de $2m$, y dando a los radios y apotemas los nombres que en la figura se indican, se tiene desde luego en el triángulo $OA'C$

$$R_2^2 = R_1 \times r_2,$$

y como

$$r_2 = R_2 \cos \frac{1}{4}\alpha, \qquad R_2 = R_1 \cos \frac{1}{4}\alpha, \ldots$$

Repitiendo la operación se tendrá

$$R_3 = R_1 \cos \frac{1}{4} \alpha \cdot \cos \frac{1}{8} \alpha, \ldots$$

y así sucesivamente se llega a

$$R_n = R_1 \cos \frac{1}{4} \alpha \cdot \cos \frac{1}{8} \alpha, \ldots, \cos \frac{1}{2^n} \alpha.$$

Sólo siendo el número de factores infinito, el último término sería la unidad, pero con que sea bastante grande se podrá diferenciar de ella en una cantidad tan pequeña como nos plazca.

Variando el polígono de partida se obtienen fórmulas distintas para el valor aproximado de π, que será $= \frac{P}{2R_n}$.

Partiendo, por ejemplo, del cuadrado y haciendo

$$R_1 = 1, \qquad P = 4\sqrt{2},$$

luego,

$$\pi = \frac{2\sqrt{2}}{R_n},$$

y como

$$R_n = \cos \frac{45^\circ}{2} \cdot \cos \frac{45^\circ}{4}, \quad \ldots,$$

y se sabe que

$$\frac{1}{\sqrt{2}} = \cos 45^\circ,$$

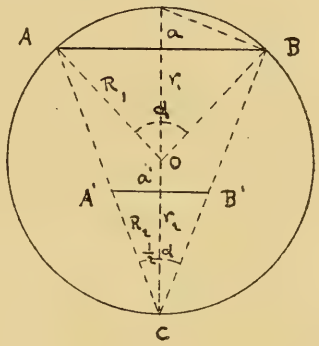
se tiene para

$$\frac{2}{\pi} = \cos 45^\circ \cdot \cos \frac{45^\circ}{2} \cdot \cos \frac{45^\circ}{4}. \quad \ldots$$

Procedimiento análogo es el de las *isoáreas*. Aquí se dará el cuadrado R_1^2 del radio de un círculo en que esté inscripto un polígono regular de m lados cuya área sea A. Se pide el cuadrado R_2^2 del radio del círculo en que esté ins-

cripto el polígono de $2m$ lados, pero cuya área sea también A. Siguiendo las operaciones, como antes, hasta llegar a R_n^2, u será aproximadamente igual á $\frac{A}{R_n^2}$ cuando n sea suficientemente grande. También aquí la fórmula variará con el valor A de partida. Las construcciones para este cálculo no pueden ser las mismas, pero sí algo parecidas. La figura 26 guiará para la resolución de este problema. AB lado de un polígono regular inscripto de m lados; $A'B'$ el de otro de $2m$ lados será tal que $A'B'C =$ triángulo aOB en área, o bien se tendrá

F.ª n.º 26



$$\frac{2a'CB' = aOB}{aCB} = \frac{r_1}{R_1 + r_1},$$

$$\frac{a'CB'}{aCB} = \frac{r_1}{2(R_1 + r_1)} = \frac{\overline{CB'}^2}{\overline{CB}^2} = \frac{R_2^2}{2R_1(R_1 + r_1)},$$

de donde,

$$R_2^2 = R_1 r_1,$$

pero

$$r_1 = R_1 \cos \frac{1}{2}\alpha,$$

luego,

$$R_2^2 = R_1^2 \cos \frac{1}{2}\alpha.$$

De igual modo

$$R_3^2 = R_1^2 \cos \frac{1}{2}\alpha \cos \frac{1}{4}\alpha,$$

y así sucesivamente hasta

$$R_n^2 = R_1^2 \cos \frac{1}{2}\alpha \cdot \cos \frac{1}{4}\alpha, \ldots, \cos \frac{1}{2^n}\alpha.$$

Haciendo $R_1 = 1, \quad \alpha = 90°, \quad A = 2,$

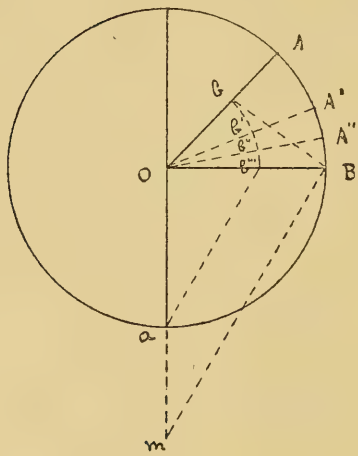
se tendrá $$\pi = \frac{2}{R_n^2},$$

de aquí $$\frac{2}{\pi} = \cos 45° \cdot \cos \frac{45}{2} \cdot \cos \frac{45}{4} \cdot \ldots$$

como hallamos antes.

Estos procedimientos resultan fecundos en fórmulas para dar aproximadamente el valor de π. También en función de éste proporcionan medios para obtener el producto de un número infinito de *cosenos* cuyos arcos formen una progresión por cociente de razón igual a $\frac{1}{2}$.

F.ª n.º 27.



De esas fórmulas nacen construcciones sencillas que dan el valor de π de un modo aproximado.

Supóngase (fig. 27) que AOB sea un ángulo de 45°; dividiéndole en dos por su bisectriz OA', el $A'OB$ igualmente por la suya OA'', y así hasta donde baste o se crea conveniente, no habrá luego más que proyectar B en b sobre el lado OA, éste en b' sobre el OA', y así sucesivamente, para obtener en Ob''' sobre OB el producto aproximado de $\cos 45° \times \cos \frac{45}{2} \cdot \cos \frac{45}{4}, \ldots$; uniendo b''' con a nos da la recta ab''' y su paralela Bm nos dará en Om el valor de $\frac{\pi}{2}$ con bastante aproximación.

Las series convergentes son el recurso más general y más propio de los matemáticos para hallar valores aproximados de los números inconmensurables, y a ellas, deducidas de diversos modos, han acudido para hallar valores aproximados de π.

La conocida de Gregory,

$$\text{arc tg}\, x = x - \frac{1}{3} x^3 + \frac{1}{5} x^5 - \frac{1}{9} x^7 + \ldots,$$

da para $x = 1$

$$\frac{\pi}{4} = 1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \ldots$$

Pero no resulta bastante convergente y se hace con tal objeto, como lo hizo Sharp, $x = \frac{\sqrt{3}}{3}$ para obtener el desarrollo de $\frac{\pi}{6}$, con cuyo artificio llegó a obtener 71 cifras decimales exactas.

Las series de Taylor, Maclaurin, Moivre, etc., proporcionan medios variados para obtener series que pueden darnos, con más o menos aproximación, π.

Machin acudió a la combinación ingeniosa de esas mismas series, y con la fórmula

$$\frac{\pi}{4} = 4 \text{ arc tg} = \frac{1}{5} - \text{arc tg} = \frac{1}{239}$$

llegó a obtener cien decimales exactos.

Para llegar a esa fórmula supuso que $\text{tg}\, \alpha = \frac{1}{5}$, de la que dedujo que

$$\text{tg}\, 2\alpha = \frac{5}{12} \quad \text{y} \quad \text{tg}\, 4\alpha = \frac{120}{119}.$$

De la fórmula de $\text{tg}\,(A - B)$ sacó que

$$\text{tg}\,(4\alpha - 45^\circ) = \frac{1}{239}.$$

Resulta, pues, que

$$4 \text{ arc tg } \frac{1}{5} - \text{arc } 45^\circ = \text{arc tg } \frac{1}{239},$$

o bien,

$$\text{arc tg } 45^\circ, \quad \text{o sea,} \quad \frac{\pi}{4} = 4 \text{ arc tg } \frac{1}{5} - \text{arc tg } \frac{1}{239}.$$

Desarrollando cada uno de esos términos por la fórmula de Gregory, se llega al valor de $\pi = 3.141592653, \ldots$ (*)

M. Shank, en el pasado siglo, llegó por medios parecidos a obtener varios centenares de cifras (330 — exactas).

Noble es el esfuerzo, pero no hay necesidad de tantas; bastan para la mayor parte de nuestras aplicaciones con seis decimales exactos.

Nuestro matemático D. Mariano Vallejo, en su *Tratado elemental de matemáticas*, escrito de orden de S. M. para uso de los Caballeros seminaristas del Real Seminario de Nobles de Madrid, da en su tercera edición (1825), un valor de π con 34 guarismos decimales exactos, y seguramente con la mitad bastará para los cálculos más delicados. Una circunferencia de radio igual a la distancia media de la tierra al sol se puede calcular con éstas, cometiendo un error que no llegará a una *milésima* de *milímetro*.

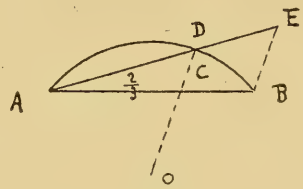
A pesar de eso el mismo Sr. Vallejo, copia en su obra el valor de π, inserto en el *Thesaurus logaritmicus*, de Vega, impresa en Berlín, que tiene 140 decimales exactos. Por ello vino en conocimiento el Sr. Vallejo de que el valor de π, publicado por M. Lagni, tiene equivocada la cifra número 113, que debe ser un *8* y no un *7*, como se ha reproducido en otros libros.

El tema es difícil de ser agotado por los muchos cálculos, construcciones y estudios hechos sobre el mismo.

(*) Imitando el artificio de Machin se han dado después multitud de fórmulas.

Lo daremos, pues, por terminado, coronándolo con un modo fácil de rectificar arcos que dió M. D'Ocagne en las *Nouvelles annales de Mathématique*, 1907, y los dos procedimientos que encontramos más exactos para rectificar la circunferencia: uno de M. Bing, que lo traen muchos autores; otro de M. Specht, que vimos en el *Memorial de Ingenieros Militares* de 1908.

F.ª n.º 28.



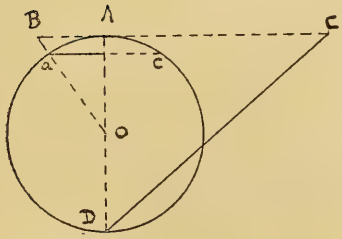
El método de M. D'Ocagne se indica en la figura 28. Se reduce a tomar sobre la cuerda AB de un arco de círculo

$$AC = \frac{2}{3} AB;$$

trazar el radio OCD, y por B la paralela al mismo BE hasta que corte en E a la cuerda AD. AE será el valor de, arco AB rectificado, con un error relativo de 0,0001 hasta más allá de 35°; de 0,001 hasta 65°, y que no llega a 0,008 para 90°.

La construcción de M. Bing está en la figura 29: ac es la cuerda de 60° igual al radio. BC, tangente en A, es desde B a C igual a *3 radios*. $DC = \pi$, y resulta ser, por esta construcción, $\pi = 3{,}1415339, \ldots$, fácil de comprobar teniendo en cuenta que BA es $\frac{\sqrt{3}}{3}$.

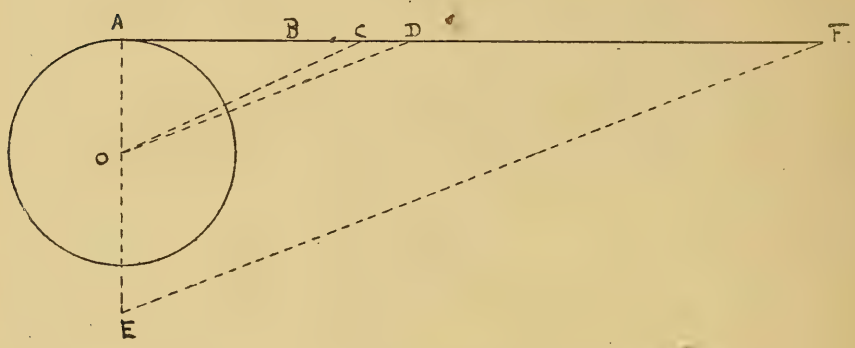
F.ª n.º 29



El procedimiento de Specht da una aproximación teórica mayor (fig. 30). Sobre la tangente AF se lleva de A a B el diámetro; de B a C una quinta parte del radio para trazar la OC, cuya magnitud se lleva de A a E, y tirando por E

la *EF* paralela a *OD*, siendo la distancia *CD* igual a *dos quintos* del radio, se tiene, en fin, la *AF*, que es el valor de

Fig. nº 30.



2π con un error teórico de 0,0000007 del radio. Puede comprobarse que

$$AE = \frac{\sqrt{146}}{5},$$

y siguiendo los cálculos necesarios se ve que

$$AF = \frac{13}{5} \cdot \frac{\sqrt{146}}{5} = 2 \times 3{,}14159195, \ldots,$$

$$\frac{\pi = 3{,}14159265, \ldots}{0{,}00000070},$$

por defecto.

Con cuidado exquisito hay que hacer estas construcciones para que superen a los valores que nos dé un cálculo rápido, tomando para π solo *tres* decimales *exactos*.

UNAS CUANTAS CONSIDERACIONES, PARA TERMINAR, SOBRE LA IMPOSIBILIDAD DE RESOLVER ESTOS PROBLEMAS CON EL SÓLO AUXILIO DE LA REGLA Y EL COMPÁS

Aunque esa imposibilidad no les afecte a todos de manera igual, es común a los problemas citados y a otros muchos más.

Una sola demostración comprende a los dos primeros y a otros análogos que pueden ser cifrados en ecuaciones de tercer grado.

Petersen, Capelli, Klein y otros lo han hecho patente, fundados en la condición indispensable, en general, que exige una ecuación algébrica irreductible, para que pueda ser resuelta por operaciones racionales y radicales de *segundo grado* solamente, y es que su exponente o su grado sea una potencia entera de *2*.

Tiene algo de intuitiva esa verdad, sin más que fijarse en que con tal condición, al valor x, incógnita de la ecuación, se le podrá dar una forma tal que sólo dependa de cantidades racionales y radicales de segundo orden, aunque estén superpuestos y se hallen en numerador y denominador. Cabe, sin embargo, la duda de si resultará que la incógnita, en esas condiciones, puede pertenecer a otra ecuación de grado mayor o menor que el indicado.

Desde luego se comprende que se podrán hacer desaparecer los radicales del denominador multiplicando ambos términos por los factores que convengan. En esa nueva forma, sin radicales ya en el denominador, también se comprende que podrán separarse todos los radicales de los diversos órdenes, entendiendo por tales el número de radicales superpuestos. Así la fórmula tendrá todos sus radicales independientes, es decir, que no habrá dos que estén ligados por relación alguna especial.

Entonces si ese valor de x se sustituye en la ecuación $f(x) = 0$ de que salió, resultará una expresión tal que para reducirse a *cero* será preciso que sean *cero* todos los coeficientes de los radicales. La anulación de $f(x)$, por consiguiente, se verificará cualquiera que sea el signo de cada uno de los radicales. Luego si en esa función existen m radicales cuadrados independientes, será satisfecha por los 2^m valores que resulten de combinar *dos* a *dos* de todos los modos posibles los signos *más*, *menos* de esos mismos radicales.

Esto no quiere decir que todos esos valores hayan de ser diferentes, porque el cambio de signo de un radical podrá no alterar el valor de x o reproducir otro hallado ya; tal sucede, por ejemplo, en esta expresión sencilla,

$$x = M\sqrt{a+\sqrt{b}} + N\sqrt{a-\sqrt{b}} + P\sqrt{a},$$

en que si se cambia el signo de $\sqrt{b}$ queda su valor el mismo.

Resulta, pues, de lo dicho, demostrada implícitamente la imposibilidad de resolver problemas como el de las *medias* y el de *trisección* que dependen de *cúbicas,* en general, irreductibles, a menos que no cumplan condiciones muy especiales, como sucederá al de Delos, cifrado en la binomia $x^3 - K = 0$, en que 3 no es potencia de 2 y K no tiene, en general, raíz cúbica exacta; cuando la tenga ya no será irreductible.

Podría decirse que a K se le puede dar una forma compleja tal como

$$K = r(\cos\varphi + i \operatorname{sen}\varphi).$$

Nada se consigue con ello; en vez de un problema tenemos dos. Será el valor de

$$x = x_1 \times x_2,$$

en que

$$x_1 = \sqrt[3]{r} \qquad \text{y} \qquad x_2 = \cos\frac{\varphi}{3} + i \operatorname{sen}\frac{\varphi}{3},$$

que son a su vez irreductibles en general y, por tanto, insolubles casi siempre de un modo exacto.

Esa segunda ecuación tiene sólo tres raíces diferentes, que corresponden como indica la figura 31, á los radios *oa*, *ob*, *oc*. La primera es la raíz real de la ecuación, que corresponde al tercio $\frac{\varphi}{3}$ del arco, y las otras dos de forma compleja, que corresponden a los arcos

$$\frac{\varphi}{3} + \frac{2\pi}{3} \qquad \text{y} \qquad \frac{\varphi}{3} + \frac{4\pi}{3};$$

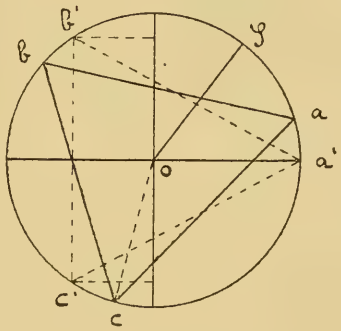
por más que se adicionen múltiplos exactos de circunferencia sólo se logrará repetir los mismos extremos de esos arcos y, por tanto, las mismas raíces.

Con lo dicho queda también demostrada la imposibilidad de la trisección con la regla y compás, ya que su solución está cifrada en otra ecuación de tercer grado irreductible en general:

$$x^3 - 3x + 2c = 0,$$

en que c es el seno del arco a trisecar y x la cuerda del arco $\frac{2}{3}$ del dado, y se toma en ella el radio por unidad.

Fig. n° 31.



Sólo en casos muy contados se podrá reducir y resolver exactamente esta ecuación.

Cuando $c = 1$, por ejemplo; entonces $x = 1$, o sea el radio Oa', que satisface a la ecuación, será su raíz real. Ese caso es el en que se da el arco de 90° a trisecar; x es la cuerda del de 60°, que son los $\frac{2}{3}$ del lado (fig. 31).

El caso de la división del círculo en un número n de partes iguales y el problema de las $n - 1$ medias dependen de binomias del grado n, y sólo podrán resolverse cuando se cumplan las condiciones señaladas en los teoremas de Galois. Tal sucede cuando el segundo término tenga raíz *n sima* exacta para el problema de las medias, o cuando se haya de dividir el círculo en 2^n partes iguales.

También se puede hacer esta división en los casos indicados por Gauss, es decir, cuando una de las raíces de la binomia es la unidad, que separada de la ecuación la reduce a otra llamada de *división*, que también cumple las condiciones de Galois, porque según Gauss es preciso para que se

pueda llevar a cabo esa divisibilidad que sea primo el número $n = 1 + 2^h$ y se demuestra que h tiene que ser una potencia entera de 2 en este caso.

Claro está que habrá otros casos de divisibilidad resultantes de combinar esos números primos. Por ejemplo, los números primos *3* y *5* cumplen lo dicho por Gauss; el círculo podra ser dividido no sólo en tres y en cinco partes, sino que también nos dan medio, combinándolos, de hacer la división en 15 partes, porque restando de $\frac{2}{5}$, $\frac{1}{3}$, tenemos

$$\frac{2}{5} - \frac{1}{3} = \frac{1}{15},$$

o también,

$$\frac{2}{3} - \frac{3}{5} = \frac{1}{15}.$$

IMPOSIBILIDAD DE HALLAR EXACTAMENTE O CONSTRUIR EL VALOR DE π

Inútiles han sido muchos esfuerzos de notables geómetras antiguos y modernos que intentaron hacer patente esa *imposibilidad*. Gregory se ocupó de ella en el siglo XVII, pero Huygens hizo notar la incorrección de sus razonamientos.

Un siglo después Lambert perseguía con empeño averiguar la *naturaleza* de ese misterioso número π.

Continuó Legendre, y pudo probar que no sólo π, sino π^2, son inconmensurables, pero nada más.

No ha llegado a madurez el fruto hasta el siglo XIX, en que se ha demostrado con claridad la existencia de otros números distintos de los racionales y de los irracionales algébricos, como lo hizo ver M. Cantor, aunque abordó, antes que él, la cuestión M. Liouville.

Con marcada dificultad hizo Hermite, en 1873, que se viera la trascendencia de *e*, base del sistema de logaritmos neperianos, fundado en una integral definida especial, y Lindemann demostró también que π es trascendente, es decir, que no puede ser raíz de ninguna ecuación algébrica de coeficientes racionales.

Parece algo así, como una ley en la humanidad, que cuando en algún sentido, aunque sea con dificultad, se hace algún descubrimiento, siguen más o menos pronto otros muchos que completan, aclaran, simplifican o perfeccionan el primero. La dificultad, el mérito, está, pues, en romper la marcha. En el asunto de que tratamos, a los investigadores dichos siguieron otros como los Wiestrass, Hilbert, Gordan, etc., y acabaron lo iniciado por los primeros.

A este último alude Klein en sus lecciones de Gœtinga, traducidas al francés, como otras varias obras, por M. Griess. Sirven de norma a nuestra generación para hacer patente la naturaleza trascendente de π, y dejar, por lo tanto, sentada la imposibilidad de hallarle por fórmula finita algébrica o de construirle exactamente con sólo la regla y el compás.

Siguiendo al sabio alemán citado, daremos una ligera idea de esos misteriosos números trascendentes.

Si se dividiera una recta en partes iguales tan pequeñas como quiera imaginarse, con ellas se podrían representar todos los *números racionales*. Por densa que se suponga esa división, no puede ser continua; quedarán, pues, huecos que llenar y se llenan, en efecto, con los números *irracionales algébricos*. Éstos, en realidad, resultarán formando un conjunto que podríamos decir *enumerables*, si se entiende por tal el que pueda establecerse una correspondencia *unívoca* entre los algébricos reales y los enteros positivos. Pues bien, esa correspondencia es imposible con los *trascendentes*, que a su vez irán intercalados entre los irracionales algébricos. Aquéllos, por lo tanto, serán en número mayor que éstos.

A esos trascendentes pertenece e, que no puede ser raíz de ninguna ecuación algébrica de coeficientes racionales. Si tal fuera estaría entre aquéllos. Lindemann amplió y completó ese concepto, demostrando que e no puede satisfacer a ninguna identidad de la forma

$$c_0 + c_1 e^k + c_2 e^{k_1} + \ldots = 0,$$

en que todos los coeficientes y todos los exponentes son, a la vez, algébricos, y que si e verificase a una cualquiera, sería imposible que ésta tuviera a la vez todos sus coeficientes y exponentes algébricos.

Esas demostraciones son largas y un tanto penosas. Pero una vez demostradas, como se tiene la conocida identidad euleriana

$$e^{i\pi} + 1 = 0,$$

y en ella los coeficientes son algébricos, no podrá por lo dicho, serlo el único exponente $i\pi$, pero $i = \sqrt{-1}$ es algébrico, luego no puede serlo π. Tendrá, pues, éste que ser trascendente. Y con ello basta para que resulte demostrado que no puede ser construído con la regla y el compás.

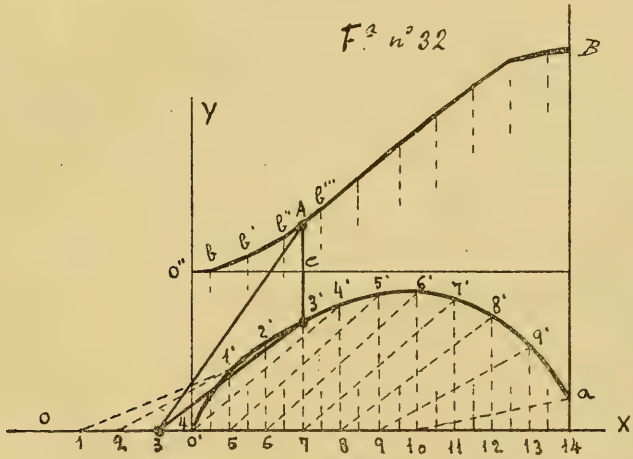
No implica esto que no pueda concebirse algún aparato de naturaleza trascendente con qne pudiera hallarse π, como lo hemos hecho ver con la cuadratriz de Dinostrato y con la espiral de Arquímedes. Si se construyeran con matemática precisión, muchos otros hay con los que también, teóricamente al menos, se podría hallar.

Entre ellos está el ingenioso intégrafo de Abdank-Abakanowitz, de que, con motivo de otro estudio (*) dimos su fundamento en el tomo correspondiente al año 1906, en los meses de Enero y Febrero de ese año.

Lo repetimos en síntesis aquí, porque con ese aparato, si fuera perfecto, pueden, teóricamente, resolverse todos los problemas reputados insolubles con la regla y el compás.

(*) Cálculo gráfico de vigas rectas.

Supóngase (fig. 32) que 0′, 1′, 2′, ..., *a*, sea una curva cualquiera (y bien podría ser *ecuación diferencial* de una curva trascendente). Tomando por unidad *OO′*, magnitud a capricho, la dividimos en cualquier número de partes iguales; aquí la hemos dividido en cuatro, que se han numerado empezando por cero. Al llegar con el *4* a la curva, continuamos la numeración sobre el eje *OX* hasta donde alcance. En los puntos de división se levantan perpendiculares al eje que cortan a la curva en puntos que numeramos, a par-



tir de *O′* con números acentuados *1′*, *2′*, *3′*, *4′*, etc. Unimos después los guarismos de esa curva con los homónimos no acentuados del eje. Esas rectas *OO′*, 11′, 22′, 33′, 44′, etc., son las direcciones de las tangentes a la *curva integral* *O″AB*, y se llama así porque las ordenadas de ésta, tal como *Ac*, representan el área de la parte comprendida en la curva de abajo (que es la derivada o el coeficiente diferencial) entre el origen *O′*, la curva, el eje *O′X* y la ordenada final *7*, *3′* del trozo considerado, en que *7 3′* está en prolongación de la *Ac*.

Si a partir de un punto *O″*, tomado a cualquiera altura sobre el eje *O′X*, se trazan paralelas a las *OO′*, 11′, 22′,

etcétera, deteniéndolas en las ordenadas medias indicadas entre las divisiones marcadas sobre el eje *OX*, se tendrá arriba un polígono *O''*, *b*, *b'*, *b''*, *A*, ..., *B*, que será tangente en todos sus lados á la curva, que arriba correspondería a la de abajo, si las divisiones de ésta estuvieran infinitamente próximas.

Si tuviéramos un aparato (que representamos en esquema en el triángulo articulado 33'*A*), tal que mientras el punto *3* recorre el eje *OX*, el 3' recorra la curva *O'*, 1', 2', ..., *a*, de abajo, permaneciendo el lado *3'A* siempre normal al eje *OX*, y la distancia *3*, *7*, sobre que se proyecta en él, el lado *3A* sea constantemente la unidad *O4* adoptada; el punto *A*, moviéndose paralelamente al lado *3*, *3'*, engendrará, no aquel polígono envolvente, sino la verdadera *curva integral*.

Con ese aparato, partiendo de las curvas derivadas o diferenciales, se pueden resolver toda clase de ecuaciones algébricas o trascendentes, y claro es que teóricamente podrá darnos raíces de ecuaciones, y alguna ordenada enlazada racionalmente con el valor de π.

Si fuera de precisión matemática y de manejo fácil, podría decirse que era el aparato universal.

El que hemos manejado tiene muchas deficiencias, pero aquí no debemos decir más.

———

ESTUDIO MONOGRÁFICO DE LA SECCIÓN "TRAULIAE"
(Orth., Locustinae)

POR CÁNDIDO BOLÍVAR Y PIELTAIN

La descripción de algunas formas nuevas de la sección *Trauliae*, existentes en nuestra colección, me ha llevado a un estudio detenido de ella, y a la redacción de las siguientes notas, que publico con el objeto de facilitar en lo posible la determinación de las especies que la integran, al mismo tiempo que aclarar la sinonimia de algunas.

La sección *Trauliae*, constituída hasta hoy día exclusivamente por el género *Traulia* Stål, es muy característica, especialmente por la forma sinuada, de la quilla frontal, por debajo de la inserción de las antenas, y su posición en el sistema de los locustinos está perfectamente precisada en las obras clásicas de STÅL (1878) y BRUNNER (1893). Describimos además en estas páginas un nuevo género, que indudablemente debe colocarse al lado de *Traulia*.

Por tanto, la sección *Trauliae* queda constituída por dos géneros, cuyos caracteres distintivos pueden expresarse así:

a. Fémures posteriores más delgados y largos; con la quilla supero-externa arqueada en su tercio basal, y después recta o casi recta hasta su terminación. Cercos del macho distintamente dilatados, comprimidos y encorvados en la mitad distal..... 1. Gén. *Traulia* Stål.

b. Fémures posteriores muy gruesos y anchos, con la quilla supero-externa arqueada regularmente en toda su extensión. Cercos del macho estrechados gradualmente de la base al ápice, en el cual son muy agudos. 2. Gén. *Celebesia* nov.

Gén. **Traulia** Stål.

Stål, *Recens. Orth.*, I, pp. 37, 58 (1873); Ibidem, *Bihang Svensk. Akad., Handl.*, V (4), pp. 28, 72 (1878); Brunner, *Ann. Mus. Genova*, XXXIII, p. 144 (1893); Ibidem, *Abh. Senckenb. Ges.*, XXIV, p. 246 (1898); Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, pp. 475, 476 (1910); Shiraki, *Acrididen Japans*, pp. 52, 68 (1910); Kirby, *Fauna British India, Orth. Acrid.*, pp. 193, 244, 245 (1914).

Genotipo: *Traulia flavoannulata* (Stål).

Caracteres.—Fastigio del vértex saliente por delante de los ojos; anchamente surcado por encima; visto de lado declive; pasando a la quilla frontal de un modo insensible, es decir, sin formar ángulo ni existir ninguna quilla transversa divisoria. Frente oblicua; quilla frontal surcada, prolongada hasta la sutura epistomática; saliente entre las antenas; mucho más estrecha que el espacio interocular; vista de lado aparece fuertemente sinuada al nivel del ocelo medio. Ojos gruesos y muy salientes. Antenas vez y media más largas que la cabeza y el pronoto reunidos. Palpos pálidos o amarillos, con el artejo apical de los maxilares más o menos comprimido. Pronoto densamente punteado, aplanado por encima; quilla media más o menos saliente, a veces casi por completo borrada. Élitros de longitud variable, pudiendo ser: estrechos y largos (sobrepasando las rodillas); cortos y algo dilatados en el medio, pero cubriéndose en el borde interno, o escuamiformes y laterales. Alas, cuando existen, normales o cicloideas. Tubérculo prosternal cónico, fino y agudo. Placa esternal ancha; lóbulos mesosternales separados por un espacio casi tan ancho como uno de ellos y con los ángulos interiores anchamente redondeados; los metasternales tampoco son contiguos, aunque estén más aproximados por detrás de las fositas correspondientes. Fémures

anteriores e intermedios gráciles; los posteriores gruesos, con las quillas superiores aserradas; quilla supero-externa arqueada en su tercio basal, y después recta o casi recta hasta su terminación. Tibias posteriores cilindráceas, llevando ocho espinas en el margen interno y siete en el externo, desprovistas de espina apical externa. Lámina supraanal del macho triangular, surcada. Cercos del macho erectos, encorvados en la mitad apical, en la cual están más o menos comprimidos y dilatados. Valvas del oviscapto lisas, encorvadas débilmente en la extremidad.

Este género comprende diez y seis especies, de las cuales cinco se describen aquí por primera vez. Las especies pertenecen a dos grupos distintos, pues mientras unas presentan todo el dorso del pronoto fuertemente punteado y plano, otras llevan sobre la prozona y metazona espacios negros, aterciopelados, situados a los lados de la quilla media; en este caso la mesozona suele ser algo elevada, especialmente en las hembras. Esta diferencia nos ha parecido muy a propósito para establecer dos grupos naturales dentro del género.

Observaciones. — De las especies de este género, que KIRBY incluye en su Catálogo (1910), haré constar que no considero como pertenecientes a él las dos siguientes: *diminuta* Walker y *violacea* Serv. La primera de ellas fué descrita por WALKER como perteneciente al género *Oxya* Stål; no conociendo esta especie sino por la descripción original, que es sumamente incompleta, me abstengo de incluirla en este género hasta que un examen del tipo que se encuentra en el British Museum permita confirmar la opinión de KIRBY. La segunda, que es el *Acrydium violaceum* Serville, es incluída por KIRBY en el género *Traulia*, aunque con duda; los caracteres dados por SERVILLE, principalmente la coloración que la asigna, hacen ver en seguida que no pertenece a este género; quizá estuviese mejor colocada en el grupo de las *Zoniopoda*.

Posteriormente ha descrito KIRBY (1914) una nueva especie de *Traulia,* que denomina con el nombre de *cachara,* especie que indudablemente no pertenece al género a que la asigna el ilustre entomólogo inglés, como puede comprobarse fácilmente examinando la figura y fijándose en los caracteres que señala en la descripción. He tratado de averiguar el género a que podría ser referida esta especie, y estoy completamente convencido de que pertenece al *Caryanda* Stål, siendo una especie próxima a *C. sanguineoannulata* Brunner y a *elegans* Bol., especie aun no descrita que existe en nuestra colección.

Cuadro para la determinación de las especies.

1. Pronoto con una zona negra longitudinal, bordeada a cada lado por una línea amarilla o parda; faja negra central formada sobre la prozona y metazona por espacios negros, aterciopelados, y borrada en la mesozona..... 2

— Pronoto desprovisto de zonas longitudinales, o cuando existen no interrumpidas; espacios aterciopelados nulos (*)..... 7

2. Tibias posteriores negras, cerca de la base anilladas de amarillo y antes del ápice provistas de otro anillo, mucho más ancho, sanguíneo; el ápice negro.... 3

— Tibias posteriores con la mitad basal negra, casi siempre anillada de amarillo; la mitad apical de un color rojo de coral hasta el ápice..... 4

3. Élitros cortos, escuamiformes, laterales, no alcanzando el borde posterior del segundo segmento abdomi-

(*) La posición en el cuadro de las especies *ferruginata* y *obliqueannulata* me es incierta, por no conocerlas sino por las descripciones. Parece ser que la primera de ellas presenta una zona central negra en el pronoto; pero ésta es completa y no borrada en la mesozona, como ocurre en las especies del grupo primero.

nal. Fémures posteriores desprovistos de faja oblicua amarilla en la porción basilar; anillo amarillo pregenicular sólo visible en la parte interna del fémur. Cercos del ♂ truncados en el ápice..... 1. *brunneri* nov. sp.

— Élitros largos, alcanzando o sobrepasando las rodillas. Fémures posteriores con una faja amarilla ancha y oblicua en la porción basilar; anillo amarillo pregenicular completo. Cercos del ♂ agudos en la extremidad..... 2. *azureipennis* (Serv.).

4. Fémures posteriores con una faja amarilla ancha y oblicua en la porción basilar; coloreados por debajo de negro y amarillo..... 5

— Fémures posteriores desprovistos de faja oblicua amarilla basal; por debajo, rojizos. Élitros en la ♀ cubriéndose en el borde interno, sobrepasando poco el tercer segmento abdominal.... 6. *philippina* nov. sp.

5. Patas anteriores e intermedias unicolores, amarillas o pardas; sólo con una pequeña mancha negra, colocada en la parte apical del lado posterior de los fémures..... 6

— Patas anteriores e intermedias en el lado anterior amarillentas o pardas; en el posterior negruzcas o negras. 5. *ornata* Shir.

6. Quilla frontal con una manchita negra, cuadrada, sobre la sutura epistomática; márgenes de la quilla muy acusados y agudos hasta su extremidad..... 3. *antennata* nov. sp.

— Quilla frontal desprovista de manchita negra sobre la sutura epistomática; márgenes de la quilla por debajo del ocelo medio poco acusados, redondeados..... 4. *annandalei* nov. sp.

7. Élitros alcanzando o sobrepasando, en ambos sexos, el ápice del abdomen..... 8

— Élitros no alcanzando, o sobrepasando poco, el quinto

segmento abdominal, cubriéndose en el lado interno, o lobiformes, laterales..... 11

8. Frente unicolor negra, mejillas manchadas de amarillo..... 9

— Frente y mejillas con una faja transversa amarilla. 10

9. Fémures anteriores e intermedios ferruginosos. Fémures posteriores no anillados. 7. *ferruginata* Brunn.

— Fémures anteriores e intermedios negros. Fémures posteriores negros, con tres anillos oblicuos amarillos. 8. *obliqueannulata* Brunn.

10. Fémures posteriores negros, bianillados de amarillo. Tibias posteriores negras, en la base anilladas de amarillo..... 9. *pictilis* Stål.

— Fémures posteriores, por encima pardos, por debajo sanguíneos, con un anillo pregenicular sanguíneo. Tibias posteriores algo rojizas hacia el ápice..... 10. *sanguinipes* Stål.

11. Tibias posteriores negras, anilladas de amarillo cerca de la base..... 12

— Tibias posteriores sanguíneas, con la base negra.. 15

12. Élitros en ambos sexos lobiformes, laterales..... 11. *flavoannulata* (Stål).

— Élitros en ambos sexos contiguos, alcanzando o sobrepasando el quinto segmento abdominal..... 13

13. Fémures posteriores con el anillo pregenicular sólo visible en el lado interno; área externo-media llevando aplicada sobre las quillas superior e inferior una línea amarilla..... 12. *lineata* Brunn.

— Fémures posteriores con el anillo amarillo pregenicular completo; desprovistos de líneas amarillas a lo largo de las quillas del área externo-media..... 14

14. Fémures posteriores más gruesos y cortos, sanguíneos, por encima verdes..... 13. *stali* nov. sp.

— Fémures posteriores más gráciles y largos; ferruginosos..... 14. *stigmatica* Bol.

15. Élitros del ♂ estrechos, redondeados en el ápice; negros, con el campo post-radial pálido..... 15. *affinis* (De Haan).

— Élitros del ♂ lanceolados, con el campo post-radial del mismo color que el anterior, castaño..... 16. *microptera* (De Haan).

Descripción de las especies.

1. **Traulia brunneri** nov. sp. (fig. 1).

Tipo: un ♂ del Archipiélago Malayo, en nuestra colección (Museo de Madrid).

Colore fusco nigro. Corpore superne fascia flava utrinque pone oculos, per carinas laterales pronoti et venas anales elytrorum perducta necnon fascia altera flava in fronte transversali, utrinque secundum marginem inferiorem loborum deflexorum pronoti in mesopleuras perducta. Antennae nigrae, dimidio elytrorum attingentes. Pronoto zona centrali nigra praecipue in mesozona latissima. Elytra abbreviata, marginem posticum segmenti secundo abdominali haud attingentia. Pedes quator antici in latere antico fusci, in latere postico nigri; femoribus superne linea flava ornatis. Femora postica prope basem haud flavo fasciata, tantum carina supero-externa flavo notata; annulo flavo pregeniculare tantum in latere interno perspicuo. Tibiae posticae nigrae, prope basem flavo, ante apicem late sanguineo annulatae. Abdomen nigrum, apicem versus fuscum. Cerci ♂ compressi, leviter retrorsum recurvi, apice truncati.

Caracteres.—Coloración general pardo-negruzca. Cuerpo por encima, a cada lado, provisto de una faja amarilla que empieza sobre el primer artejo de las antenas, continuándose a los lados del vértex, del occipucio, por las quillas laterales del pronoto, y muy estrecha a lo largo de la vena anal de los élitros. Con una segunda faja, también amarilla, transversal en la frente, prolongada por los lados de la cabeza y el borde inferior de los lóbulos laterales del pronoto, hasta las meso-

pleuras. Antenas negras, algo comprimidas hacia la extremidad, dirigidas hacia atrás alcanzando la mitad de la longitud de los élitros. Ojos muy grandes y salientes, ovalados, de coloración parduzca. Vértex muy estrecho entre los ojos. Frente con una mancha cuadrada y negra en su parte media, sobre la sutura epistomática. Labro negro, excepto dos pequeñas manchitas amarillas, próximas al borde de la frente. Palpos de un amarillento-pálido, con el artejo apical de los maxilares débilmente comprimido.

Pronoto recorrido en toda su longitud por la quilla media, que se hace menos visible en la mesozona; la porción negra

Fig. 1.ª

Fig. 2.ª

Fig. 1.ª—Dorso del pronoto del ♂ de *Tr. Brunneri* nov. sp., × 4.
— 2.ª — — — — *azureipennis* (Serv.), × 4.

central (fig. 1.ª) es muy ancha, estando constituída en la prozona y metazona por espacios negros, aterciopelados, colocados a los lados de la quilla media; la mesozona se presenta elevada sobre el resto del dorso del pronoto, es negruzca, pero no de aspecto de terciopelo, sino fuertemente impresopunteada como el resto del pronoto. Élitros cortos, no alcanzando el borde posterior del segundo segmento abdominal, lobiformes, casi en contacto en la línea media abdominal, después del medio estrechados gradualmente hacia el ápice, en el cual están redondeados; negros, con el campo anal pardo-negruzco. Patas anteriores parduzcas en el lado anterior y negras en el posterior; los fémures están recorridos superiormente por una línea amarilla. Fémures posteriores negros, manchados de amarillo en la quilla supero-externa cerca de la base y en la porción media de la quilla infero-externa; ani-

llo amarillo pregenicular reducido tan sólo a la porción interna del fémur. Tibias posteriores negras con un pequeño anillo amarillo cerca de la base, y con otro mucho más ancho rojo-sanguíneo cerca de la extremidad, ésta negra. Las espinas del borde externo 1-5 y las del interno 1-4 y la 8, negras en su totalidad; las externas 6-7 y las internas 5-7 son rojo-sanguíneas en la base y negras en la extremidad. Tarsos posteriores parduzcos.

Abdomen negro, siendo parduzco hacia el ápice. Cercos del ♂ comprimidos, encorvados ligeramente hacia atrás, cerca del ápice, en el cual están oblicuamente truncados.

♂. Long. cuerp., 21; pron., 5; élitr., 5; fém. post., 12,8 mm.

Archipiélego Malayo, un ♂ en nuestra colección.

Esta especie, por la coloración y tamaño, es muy semejante a la *azureipennis* (Serv.), de la cual se diferencia fácilmente por sus élitros cortos y lobiformes; por la forma de la zona media negra del dorso del pronoto, que es mucho más ancha y de lados arqueados (1); los fémures posteriores son proporcionalmente algo más largos y de coloración diferente; los cercos del ♂ están truncados en la extremidad, mientras que en *azureipennis* terminan agudamente.

Por la brevedad de los élitros podría confundirse con la *flavoannulata* (Stål), pero aparte de que son especies que pertenecen a grupo distinto dentro del género, se diferencian mucho en la forma de los élitros, pues mientras que en *flavoannulata* éstos se ensanchan gradualmente hasta cerca del ápice, donde están truncados oblicuamente, en la nueva especie, después del medio, se estrechan hasta el ápice, en el cual son agudo-redondeados.

Me complazco en dedicar esta especie a la memoria del eminente ortopterologo Mr. Carl Brunner von Wattenwyl, autor del trabajo más importante publicado hasta el día sobre el género *Traulia*.

---

(1) Compárense las figuras 1.ª y 2.ª

2. **Traulia azureipennis** (Serville).

Xiphicera azureipennis Serville, *Ins. Orth.*, p. 616, pl. 14, f. 4 (1839).

Traulia azureipennis Stål, *Bihang Svensk. Akad. Handl.*, v (4), p. 72 (1878).

Traulia Azureipennis Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, p. 475. n. 1 (1910).

Acridium (Oxya) dimidiatum De Hann, *Temminck Verhandel., Orth.*, pp. 156, 157, 158, pl. 21, figs. 4, 4*a*, *b* (figura 5 delenda) (1842).

Traulia dimidiata Brunner, *Ann. Mus. Genova,* XXXIII, pp. 160, 161 (1893); Ibid., *Abhandl. Senckenb. Ges.*, XXIV, pp. 247, 248, n. 1 (1898); Rehn, *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, XXVI, p. 191 (1909); Kirby, *Fauna British India, Orth. Acrid.*, p. 245, n. 298 (1914).

Traulia Dimidiata Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, p. 475, n. 2 (1910).

Co-tipos (*Tr. azureipennis* Serv.): ejemplares de ambos sexos procedentes de Java, en la colección Serville.
Tipo (*Tr. dimidiata* De Haan): un ♂ de Borneo, en la colección De Haan (Museo de Leiden).

Conformes con la opinión de STÅL creemos en la identidad de las dos especies *azureipennis* y *dimidiata*, por lo cual deben reunirse en una sola, teniendo prioridad el primero de ambos nombres.

BRUNNER, al tratar de esta especie, la llama siempre *dimidiata,* no habiendo empleado nunca el nombre de *azureipennis,* por lo cual parece haber desconocido no solamente la descripción original de SERVILLE (1839), sino la sinonimia establecida por STÅL (1878). REHN (1909) la denomina bajo el mismo nombre. KIRBY (1910) considera como diferentes a las dos especies, y en 1914, al describir este insecto, lo denomina con el nombre de *dimidiata.*

CARACTERES.—Coloración general negra o castaño-parduzca. Cuerpo provisto dorsalmente, a cada lado, de una faja amarilla, que empezando sobre el primer artejo de las

antenas se continúa por los lados del vértex y del occipucio, bordes laterales del dorso del pronoto y a lo largo de la vena anal de los élitros. Con una segunda faja de la misma coloración, transversal en la frente, y que extendiéndose a cada lado por las mejillas y borde inferior de los lóbulos laterales del pronoto, alcanza hasta la mesopleuras. Antenas negras, con los dos primeros artejos amarillos por encima, y con los dos o tres artejos apicales amarillentos; dirigidas hacia atrás sobrepasan poco las caderas posteriores en los ♂♂, y no las alcanzan en las ♀♀. Ojos muy grandes y salientes. Frente en la parte media, sobre la sutura epistomática, con una mancha cuadrada negra. Epístoma y mandíbulas uniformemente negros. Palpos amarillos; con el artejo apical de los maxilares debilmente comprimido.

Pronoto recorrido en toda su longitud por la quilla media, la cual es mucho menos saliente en la mesozona. La porción central negra (fig. 2) es estrecha y de bordes casi paralelos; está constituída en la prozona y metazona por espacios negros, aterciopelados, dispuestos a los lados de la quilla media; la mesozona, en su parte central, es algo prominente, sobre todo en las ♀♀; de coloración negruzca, pero no aterciopelada, sino fuertemente impreso-punteada, como el resto de la superficie del pronoto. Élitros largos, casi alcanzando o sobrepasando poco la extremidad de los fémures posteriores; negros, amarillos a lo largo de la vena anal, y con el campo anal amarillento o verdoso. Alas poco más cortas que los élitros, casi dos veces tan largas como anchas, coloreadas de azul y ahumadas en su borde anterior y parte apical. Tubérculo prosternal negro en el lado anterior y amarillo en el resto. Placa esternal negra, con una mancha amarillento-rojiza sobre el borde posterior del mesosternón, y otra mayor, de color amarillo, por delante de las fositas metasternales. Patas anteriores e intermedias amarillas en el lado anterior y negras en el posterior. Fémures posteriores negros, presentando las siguientes partes amarillas: una faja

basal oblicua en el área externo-media, cuya coloración se extiende sobre las dos áreas superiores en la porción basal; una mancha en la porción basilar del área infero-interna; otra mancha en la parte media del fémur y en su porción inferior, y además un ancho anillo pregenicular. Adicionalmente a estas manchas amarillas presenta otra pequeña, más o menos aparente, según los ejemplares, sobre la porción superior del fémur y en su parte media. Tibias posteriores negras, con un anillo amarillo cerca de su base, y con un ancho anillo sanguíneo cerca de la extremidad, ésta negra. Las espinas del borde externo 1-4 y las del interno 1-3 negras en su totalidad; las externas 5-7 y las internas 4-8 son sanguíneas en la base y negras en la extremidad. Tarsos posteriores negruzcos, manchados de amarillo por encima.

Abdomen amarillo, con una zona negra a cada lado, y otra de la misma coloración a lo largo de la línea media ventral. Cercos del ♂ comprimidos; en la porción apical dilatados y arqueados, con el borde superior regularmente redondeado y terminados en ángulo agudo.

♂. Long. cuerp., 20-23; pron., 4,2-5; élitr., 14,5-17,5; fém. post., 11,5-13 mm.

♀. Long. cuerp., 30-35; pron., 6,2-7,5; élitr., 21-24; fém. post., 16-18 mm.

♀. (*) Long. cuerp., 28-37; pron. 6-8; élitr., 19-28; fém. post., 16-20 mm.

Tenasserim: Thagatà (Museo de Génova, ex Brunner).

Península Malaya (según Kirby).

Java (colecciones de Serville, Brunner y Bolívar).

Borneo: Martapoera (De Haan); Pontianak (nuestra colección); Borneo, sin indicación precisa de localidad, según Brunner.

(*) Las medidas que se indican a continuación son las dadas para el sexo hembra por Brunner (1898); creo conveniente reproducirlas por representar dimensiones extremas no alcanzadas por los ejemplares que yo he medido.

Observaciones.—Por un lamentable error, atribuye BRUNNER (1898) a esta especie la patria de «Amboina (De Haan)», cuando DE HAAN da para su especie *dimidiata* la localidad de Martapoera (Borneo).

3. **Traulia antennata** nov. sp.

Tipo: un ♂ de Than-Moi (Tonkín), en nuestra colección (Museo de Madrid).

Colore nigro. Corpore superne fascia flava utrinque pone oculos, per carinas laterales pronoti usque ad apicem elytrorum perducta; necnon fascia altera flava frontali utrinque per marginem inferiorem loborum deflexorum pronoti in mesopleuras perducta. Frons ad apicem costa frontalis macula nigra subquadrata ornata; marginibus costae frontalis usque ad suturam epistomatis valde expressis et acute continuatis. Antennae longissimae, nigrae, superne prope basem flavescentes. Pronoto marginibus zonae centrali nigra parallelis. Elytra in ♂ apicem abdominis attingentia, in ♀ segmento septimo haud superantia. Alae subhyalinae, basi viridescentes, margine antico et apice infumatae. Pedes quator antici unicolores flavi, tantum macula minuta nigra ad apicem femorum in latere postico sita. Femora postica nigra, prope basem fascia obliqua lata flava; pone medium transverse flavo subannulata; annulo flavo pregeniculare integro. Tibiae posticae dimidio basali nigrae, flavo annulatae; dimidio apicali usque ad apicem rufo-corallino. Abdomen flavum, superne et utrinque nigro taeniatum. Cerci ♂ apice acuminati, retrorsum breviter recurvi.

CARACTERES.—Coloración fundamental negra. Cuerpo por encima, a cada lado, recorrido por una faja amarilla, desde el ápice del fastigio del vértex, por los lados de la cabeza, quillas laterales del pronoto y porción de los élitros comprendida entre la vena ulnar posterior y la axilar, hasta el ápice de los mismos. Con una segunda faja, también amarilla, ancha, transversal en la frente y continuada a cada lado por las mejillas, borde inferior de los lóbulos laterales del pronoto,

hasta las mesopleuras. Antenas muy largas y robustas, dirigidas hacia atrás, pasando mucho de las caderas posteriores en el ♂ y casi alcanzándolas en la ♀; comprimidas, negruzcas, por encima amarillentas hasta cerca de su mitad, con los dos o tres últimos artejos igualmente amarillos. Ojos muy grandes y salientes, ovalados, pardos. Quilla frontal manchada de negro entre la base de las antenas, muy débilmente al nivel del ocelo medio, y con una mancha cuadrada sobre el borde del epistoma, continuándose la coloración negra a los lados de ella por la sutura epistomática; márgenes de la quilla frontal por debajo del ocelo medio salientes, agudos, muy marcados hasta el ápice. Piezas bucales amarillas, manchadas de negro. Palpos pálido-amarillentos, artejo apical de los maxilares distintamente comprimido.

Pronoto recorrido en toda su longitud por la quilla media, que es muy saliente. Zona central de bordes casi paralelos; constituída en la prozona y metazona por espacios negros, de aspecto de terciopelo, y en la mesozona por una porción parduzca, algo elevada sobre el resto del dorso del pronoto; éste en toda su superficie está fuertemente impreso-punteado, exceptuando los espacios negros de la prozona y metazona. Lóbulos laterales del metatórax recorridos por una ancha zona oblicua amarilla. Segmentos torácicos inferiormente amarillos, con manchas negras. Élitros alcanzando el ápice del abdomen en el ♂, y llegando al borde posterior del séptimo segmento abdominal en la ♀; de coloración parduzca, con la porción comprendida entre la vena ulnar posterior y la axilar amarilla. Alas normales, casi dos veces más largas que anchas; subhialinas, verdosas en la base, oscurecidas en el margen, sobre todo en el borde anterior. Patas anteriores e intermedias en su totalidad amarillas, excepto los arolios y las extremidades de las uñas correspondientes, que son negros, así como también una pequeña manchita sobre el ápice de los fémures en su lado posterior. Fémures posteriores gruesos, alcanzando el ápice del abdomen en el ♂;

negros, provistos en la base de una ancha zona oblicua amarilla; poco después del medio con un anillo transverso amarillo, interrumpido sobre el área supero-externa y la porción media superior del área externo-media; en el ápice con un ancho anillo amarillo completo; rodillas negras, con el ápice de los lóbulos geniculares verdoso-amarillento. Tibias posteriores negras en la mitad proximal, anilladas de amarillo; mitad distal rojo-coral. Las espinas del borde externo 1-4 y las del interno 1-3 son negras en su totalidad; las espinas externas 5-7 y las internas 4-8 son rojo coral en la base y negras en el ápice. Tarsos posteriores amarillentos, con el primer artejo superiormente rojizo; arolio y extremidad de las uñas negros.

Abdomen amarillo, con una zona media superior y otra a cada lado de manchas negras subtrapezoidales, que van disminuyendo en tamaño hasta el ápice del mismo. Lámina supraanal del ♂ ancha, triangular, amarilla, bordeada de negro hasta cerca del ápice. Cercos del ♂ amarillos, oblicuamente manchados de pardo en la porción apical, en la cual están ensanchados, aplanados, encorvados hacia atrás y agudos. Lámina supraanal ♀ triangular, con el ápice redondeado.

♂. Long. cuerp., 31-33; pron., 7,5; élitr., 20-22; fém. post., 17 mm.

♀. Long. cuerp., 50; pron., 9,5; élitr., 26,8; fém. post., 20 mm.

Tonkin: Than-Moi, VI-VII, H. Fruhstorfer. 3 ♂♂, 1 ♀, en nuestra colección.

Observaciones.—Los tres ejemplares ♂♂ que he podido estudiar de esta especie son muy diferentes unos de otros en la longitud y coloración de las antenas. El tipo tiene antenas de 24 mm. de longitud, negruzcas y por encima amarillentas, hasta cerca de su mitad. En un segundo ejemplar las antenas son mucho más cortas, de 20 mm., pero conservan la misma coloración que en el tipo, aunque el color amarillo está menos extendido. En el tercer ejemplar las antenas son todavía más cortas, de 19 mm., y completamente negras, excepto los artejos apicales, que en todos ellos son amarillentos.

La longitud de los élitros es de 22 mm. en el tipo y de 20 mm. en los otros dos ejemplares.

Este insecto recuerda a primera vista a *azureipennis* (Serv.), pero además de su tamaño, bastante mayor, es de coloración muy diferente. Se aproxima más a *ornata* Shir., de la cual se diferencia por la coloración uniforme amarilla de las patas anteriores (excepto una pequeña manchita negra en la porción apical del lado posterior de los fémures) y no amarillentas en el lado anterior y negruzcas en el posterior, como en dicha especie.

Es sumamente próxima a la especie siguiente.

4. **Traulia annandalei** nov. sp.

Tipo: una ♀ del Archipiélago Malayo, en nuestra colección (Museo de Madrid).

A Tr. antennata *mihi maxime affinis, sed praecipue differt: statura minore, colore corpore uniformiter fusco-ferrugineo; frons ad apicem costae frontalis haud nigro maculata, marginibus costae infra estemma medio minus expressis, obtusis, subrotundatis.*

CARACTERES.—Especie muy semejante a *Tr. antennata*, de la cual se distingue por su tamaño menor; por la falta de una mancha negra, cuadrada en la terminación de la quilla media frontal; los bordes laterales de esta quilla, por debajo del ocelo medio, están menos acusados, son obtusos, casi redondeados. En la distribución general de los colores concuerda exactamente con dicha especie, si bien en ésta el color amarillo vivo que se observa en *antennata* está cambiado en pardo-ferruginoso. La longitud de los élitros varía bastante en los cuatro ejemplares que conozco, alcanzando en alguno de ellos el ápice de los fémures posteriores, mientras que en otros no pasan de la mitad del anillo amarillo pregenicular. El campo anterior es pardo-oscuro, el mediastino negro y ferruginoso-amarillento el anal; el espacio comprendido entre la última vena ulnar y la anal es amarillo-parduzco.

♀. Long. cuerp., 33; pron., 8; élitr., 18-23,5; fém. post., 19 mm.

Archipiélago Malayo (Dr. Annandale), cuatro ejemplares ♀♀.

5. **Traulia ornata** Shiraki.

Traulia ornata Shiraki, *Acrididen Japans,* pp. 68-69, pl. II, figs. 10 *a, b, c* (1910).

Co-tipos: numerosos ejemplares de Formosa, en la colección de T. Shiraki.

La descripción original de Shiraki es como sigue:

«Körper kräftig, braun oder schwarz. Kopf mittelgross, braun oder schwarz. Stirngrübchen dreieckig, deutlich. Kopfgipfel ein wenig länger als breit, deutlich gefurcht. Frontalrippe schmal. Fühler bräunlichschwarz, am Endglied hellrötlichgelb oder gelb. Pronotum braun oder schwarz, Pro-und Metazona in der Mitte je mit einem viereckigen, sammetschwarzen Makel, am Hinterrande stumpfig, die 3. Querfurchen hinten der Mitte; beim Männchen an der Seite mit weissgelblicher Längsbinde, welche das Stirngrübchen erreicht, am Vorderrande etwas abgerundet; beim Weibchen fehlt Längsbinde, am Vorderrande in der Mitte ein wenig ausgebuchtet. Die Seitenlappen des Pronotums so lang wie breit, am Hinterrande schief, am Vorderrande fast senkrecht, braun oder schwarz, in der Mitte mit einem viereckigen, glänzenden, schwarzen Punkte, beim Männchen am Unterrande mit einem grossen halbkreissförmigen, gelblichen Punkte, Prosternalzapfen hellbraun. Vorderflügel bei den beiden Geschlechtern kurz, das 4. Hinterleibssegment erreicht, am Analfelde hellbraun oder gelblichbraun, am Humeralfelde braun, zwischen den Anal-und Hinterradialader glänzend schwarz punktiert. Hinterflügel glashell, hellgelb, am Humeralfelde beraucht. Hinterschenkel kurz und dick, sehr kräftig, das Hinterleibsende entweder erreicht oder nicht, glänzend schwarz, oben braun, unten mit 3 hellbraunen Querbinden. Hinterschienen

an der Basalhälfte schwarz, an der Endhälfte rot. Hinterleib sehr schlank, dunkelbraun, an der Seite schwarz. Supraanalplatte des Männchens platt, dreieckig, in der Mitte mit einer seichten, breiten Längsfurche, beim Weibchen ohne Furche. Cerci des Männchens sehr lang und schmal, gelblichbraun, am Ende eingebogen und plötzlich verbreitert, weisslichgelb. Subgenitalplatte des Männchens gelb oder gelblichbraun, halbkreisförmig, am Ende breit ausgebuchtet.»

♂. Long. cuerp., 29-35; anten., 16-20; pron., 6-8; élitr., 10-11; fém. post., 17-19 mm.

♀. Long. cuerp., 38-46; anten., 12-13; pron., 8,2-9,5; élitr., 14-14,5; fém. post., 19-22 mm.

Formosa (Junio y Julio). Colección de T. Shiraki.

Traulia ornata tonkinensis subsp. nov. (fig. 3).

Tipo: un ejemplar ♂ de Than-Moi (Tonkín), en nuestra colección.

CARACTERES.—Coloración general negra. Cuerpo, por encima, bordeado por una zona parduzca, que se extiende desde el vértex a los lados del occipucio y del dorso del pronoto, invadiendo a continuación toda el área anal de los élitros. Sobre la frente existe una faja transversa, parduzco-amarillenta, más o menos marcada, que se continúa por las mejillas, reapareciendo sobre el borde inferior de los lóbulos laterales del pronoto en forma de mancha semicircular, anchamente continuada en la mesopleura. Antenas relativamente largas, pero no muy robustas, dirigidas hacia atrás sobrepasan las caderas posteriores en el ♂ y no las alcanzan en la ♀; bastante comprimidas, sobre todo en la porción basilar; negras, por encima parduzcas hasta cerca de su mitad, con los dos o tres últimos artejos amarillentos. Ojos grandes y salientes. Márgenes de la quilla frontal más o menos ennegrecidos cerca de la sutura epistomática. Piezas bucales parduzcas, manchadas de negro y amarillo. Palpos amarillos, con el artejo terminal de los maxilares distintamente comprimido.

Pronoto recorrido en toda su longitud por la quilla media, que es muy saliente, estando mucho menos acusada y a veces casi borrada en la mesozona. Sobre la prozona y metazona (fig. 3.ª) existe, a cada lado de la quilla media, un espacio negro, aterciopelado, cuyo borde externo es anguloso hacia adentro, principalmente en los de la prozona; las manchas negras de la metazona no invaden el ángulo posterior del dorso del pronoto. Élitros largos, pasando de la base de las rodillas; de color castaño, con el campo discoidal negro en la mitad basal, el campo anal pardo-amarillento, a veces con un trazo amarillo no muy marcado a lo largo de la vena anal. Alas poco más cortas que los élitros, hialinas, en la mitad basal ligerísimamente teñidas de verde y con las nerviaciones pálidas; en la mitad apical las nerviaciones son castaño-oscuras, y la membrana hialina y no coloreada. Patas anteriores e intermedias pardas en el lado anterior y negruzcas o negras en el posterior. Fémures posteriores negros, con las dos áreas superiores pardas, provistos en la porción basilar de una ancha zona oblicua amarillenta; con un anillo pregenicular de la misma coloración, marcado perfectamente en las porciones interna e inferior del fémur, menos visible en la porción superior, y casi por completo borrado en la parte externa; en la quilla infero-externa, hacia su porción media o algo después, con una pequeña manchita amarilla, que se extiende algo sobre el área infero-externa; sobre la quilla infero-interna existe otra manchita amarilla situada enfrente de la que acabamos de describir, y en la porción basilar del área infero-interna otra redonda y amarillenta. Tibias posteriores negras en la mitad basal, con un anillo amarillo cerca de la base, que está más o menos borrado sobre la parte externa de la tibia; mitad apical de la tibia de un rojo coral. Las espi-

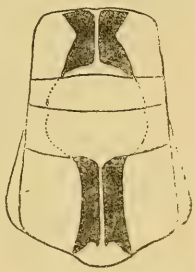


Fig. 3.ª—Dorso del pronoto de la ♀ de *Tr. ornata tonkinensis* nov. subsp., ×4.

nas del borde externo 1-4 y las del interno 1-3 son negras en su totalidad; las espinas externas 5-7 y las internas 4-8 son de un rojo-coral en la base y negras en el ápice. Tarsos posteriores amarillentos, con el primer artejo rojo por encima. Tubérculo prosternal negro en el lado anterior y pardo en el posterior. Placa esternal negra, con dos manchas amarillas en la línea media.

Abdomen pardo-amarillento, con una zona media superior y otra a cada lado negra, borradas antes de llegar al ápice del mismo. Lámina supraanal del ♂ triangular, ancha. Cercos del ♂ amarillento-parduzcos, dilatados y encorvados hacia atrás en la mitad apical, agudos en el ápice.

♂. Long. cuerp., 30; pron., 6,5; élitr., 17,5; fém. post., 15 mm.

♀. Long. cuerp., 41-44; pron., 8,5-9; élitr., 20,5-23,5; fém. post., 18,2-20 mm.

Tonkín: Than Moi, VI-VII, H. Fruhstorfer. 1 ♂ y 3 ♀♀, en nuestra colección (Museo de Madrid).

Consideramos este insecto, que proviene del Tonkín, como una raza geográfica diferente de la especie de Formosa descrita por SHIRAKI; un examen comparativo sobre ejemplares de ambas procedencias daría quizá por resultado el que fueran separados como especies distintas.

Observaciones.—En nuestra colección existe, además, un ejemplar ♂, sin etiquetar, pero que creemos provenga también del Tonkín, que difiere de la *Tr. ornata tonkinensis* por su pequeño tamaño; en él los fémures posteriores presentan un trazo oblicuo amarillo en la porción basilar, el anillo pregenicular es muy ancho y completo, y la mancha amarilla sobre la quilla infero-externa es mucho mayor. El anillo basal de las tibias posteriores es muy ancho, completo y blanquecino. Las dimensiones de este ejemplar son las siguientes:

♂. Long. cuerp., 20; pron., 4,5; élitr., 12,5; fém. post., 11,5 mm.

Quizá pudiese constituir este ejemplar una raza diferente, que no describimos por no tener completa seguridad sobre su procedencia.

Traulia ornata fruhstorferi subsp. nov.

Difiere de la *Tr. ornata tonkinensis* por sus élitros, proporcionalmente más cortos, pasando muy poco del borde posterior del cuarto segmento abdominal; las alas están ligerísimamente teñidas de amarillo en la porción basilar.

♀. Long. cuerp., 45; pron., 9,4; élitr., 19,5; fém. post., 19 mm.

Tonkín: Montes Mauson, IV-V, 2-3.000′, H. Fruhstorfer. 1 ♀ (tipo) en nuestra colección (Museo de Madrid).

Las tres formas de la *Tr. ornata* Shir. podrían separarse así:

a.—Elitros mucho más cortos que los fémures, alcanzando el cuarto segmento abdominal (long. élitros, ♂, 10-11; ♀, 14-14,5 mm.). Tibias posteriores no anilladas de amarillo cerca de la base..... *Tr. ornata ornata.*

— Élitros de igual longitud o distintamente más largos que los fémures posteriores, pasando del borde posterior del cuarto segmento abdominal (long. élitr., ♂, 17,5; ♀, 19,5-23,5 mm.). Tibias posteriores con un anillo amarillo próximo a la base, a veces poco marcado sobre el lado externo de la tibia..... *b.*

b.—Élitros pasando poco en la ♀ del borde posterior del cuarto segmento abdominal (long. élitr., ♀, 19,5 mm.). Alas ligerísimamente teñidas de amarillo en la porción basilar..... *Tr. ornata fruhstorferi.*

— Élitros llegando en la ♀ hasta la mitad de las rodillas (long. élitr., ♀, 20,5-23,5 mm.). Alas ligerísimamente teñidas de un color verdoso en la porción basilar... *Tr. ornata tonkinensis.*

6. **Traulia philippina** nov. sp. (fig. 4.ª).

Tipo: un ejemplar ♀ de Samar (Filipinas), en nuestra colección (Museo de Madrid).

Colore fusco. Vertex superne nigrescente. Antennae nigrae, superne prope basem fuscae, apice flavescentes. Pronotum unicolor castaneum, tantum spatiis nigris, velutinis, in prozona et metazona positis. Elytra abbreviata, segmento tertio abdominale paullo superantia, lanceolata, apice acute-rotundata. Pedes quator antici in latere antico fusci, in latere postico nigri. Femora postica crassiuscula, fusca, prope basem haud flavo annulata, inferne rufescentia, annulo lato flavo pregeniculare ornata. Tibiae posticae ad condylo nigrae, flavo annulatae; deinde usque ad apicem superne et infernè rufescentes, lateraliter nigrae, dimidio apicali rufescentes. Abdomen fuscum, utrinque nigrum. Lamina supraanalis ♀ subtriangularis, apice acute-rotundata.

Fig. 4.ª — Dorso del pronoto de la ♀ de *Tr. philippina* nov. sp., ×4.

CARACTERES.—Coloración general parda. Vértex negruzco en la porción central, extendiéndose la coloración negruzca sobre el occipucio en dos líneas débilmente divergentes hacia atrás y poco marcadas. Antenas medianamente largas, dirigidas hacia atrás pasando bastante del borde posterior del pronoto; negruzcas, con la mitad proximal por encima parduzca, artejos apicales amarillentos. Ojos moderadamente salientes, pardos. Palpos amarillentos, artejo apical de los maxilares distintamente comprimido.

Pronoto rugoso, pardo, dorso (fig. 4.ª) con espacios negros, aterciopelados, en la prozona y metazona, a los lados de la quilla media; mesozona no elevada sobre el resto del dorso del pronoto; quilla media muy saliente en toda su longitud. Élitros cortos, pasando poco del borde posterior del tercer segmento abdominal, lanceolados, estrechados desde su porción media gradualmente hacia el ápice, en el cual son agu-

do-redondeados, de coloración pardo-oscura, con el campo anal pardo-amarillento y provisto de reticulación más densa. Patas anteriores e intermedias pardas en el lado anterior y negras en el posterior. Caderas posteriores negruzcas, continuándose brevemente este color en la base de los fémures; éstos gruesos, pasando algo del ápice del abdomen, pardos, sin manchas amarillas en la porción externa cerca de la base; inferiormente rojizos, extendiéndose esta coloración por las áreas inferiores (externa e interna) y en la mitad inferior de las áreas externo-media e interno-media en la porción basal; con un ancho anillo pálido-amarillento antes del ápice; área interno-media negra; quilla infero-externa negra, con una manchita amarilla algo después de su mitad. Tibias posteriores negras en el cóndilo, después con un ancho anillo amarillo, siendo, a continuación, superior e inferiormente rojas hasta el ápice; presentando lateralmente en seguida del anillo amarillo una porción negra próximamente de la misma longitud que aquél y a continuación son rojas; espinas rojas, negras en el ápice. Tarsos pardo-rojizos.

Abdomen pardo, lateralmente negruzco. Lámina supraanal de la ♀ subtriangular, agudo-redondeada en el ápice.

♀. Long. cuerp., 30; pron., 6,8; élitr., 8; fém. post., 16,5 mm.

Filipinas: Isla de Samar, una ♀ en nuestra colección, recibida del Sr. Rolle.

Especie muy característica por carecer de zona oblicua amarilla en la base de los fémures posteriores. La coloración de las tibias posteriores la separa también de las restantes especies del mismo grupo.

7. **Traulia ferruginata** Brunner.

Traulia ferruginata Brunner, *Abhandl. Senckenb. Ges.*, XXIV, pp. 247, 249, n. 2 (1898).

Traulia Ferruginata Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, p. 475, n. 3 (1910).

Co-tipos: ejemplares de Célebes en la colección de Brunner (Museo de Viena).

No conociendo esta especie *ad naturam*, me limito a transcribir la diagnosis original de BRUNNER:

«Nigra, opaca. Caput nigrum. Genae fascia laete flava infraoculari ornatae. Pronotum in ♂ ad marginem anticum maculis flavis parvis, ad marginem posticum maculis majoribus, necnon vitta laete flava in parte postica loborum deflexorum ornatum. Pronotum in ♀ unicolor castaneum, in metazona maculis atris geminatis ornatum. Elytra nigra. Alae infumatae. Pedes antici et intermedii in ♂ toti ferruginei. Femora postica sanguinea, apice nigra, ante apicem annulo flavo ornata. Tibiae posticae condylo atro, dehinc annulo flavo et annulo nigro majore ornatae, apice sanguineae. Femora postica in ♀ testaceo-rufescentia, basi et apice nigra, annulo flavo apposito. Tibiae in modum ♂ coloratae. Pectus unicolor nigrum. Abdomen flavum, fusco variegatum. Cerci ♂ apice deflexi, haud dilatati. ♂, ♀.»

Esta descripción se completa con los siguientes caracteres, sacados de la clave de especies del género *Traulia*, dada por BRUNNER (1898, p. 247).

«Frons unicolor nigra. Alae cycloideae. Elytra in utroque sexu apicem abdominis attingentia vel superantia.»

♂. Long. cuerp., 19; pron., 5; élitr., 15; fém. post., 12,5 mm.

♀. Long. cuerp., 29; pron., 7; élitr., 17; fém. post., 14 mm.

Célebes septentrionales.

Borneo: Kina Balu.

Numerosos ejemplares de ambas localidades en la colección Brunner von Wattenwyl, conservada hoy en el Museo de Viena.

Observaciones.—Refiriéndose al dimorfismo sexual tan notable de coloración que presenta esta especie, escribe BRUNNER (p. 249, nota) lo siguiente: «Eine grosse Zahl von Exemplaren von nämlichen Fundorte veranlasst mich, die zwei Geschlechter zu vereinigen, obgleich die Zeichnung ganz verschieden ist.»

8. **Traulia obliqueannulata** Brunner.

Traulia oblique annulata Brunner, *Abhandl. Senckenb. Ges.*, XXIV, pp. 247, 249, 250, n. 3 (1898).

Traulia Obliqueannulata Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, p. 475, n. 4 (1910).

Tipo: una ♀ de Sumatra en la colección Brunner (Museo de Viena).

No conozco esta especie, por lo cual me limito a copiar la descripción de BRUNNER:

«Nigra. Frons nigra. Genae infra oculos fascia ferruginea in lobos deflexos continuata ornatae. Occiput nigrum, utrinque fascia postoculari angusta, ferruginea in pronotum continuata. Pronotum rugulosius quam in congenericis. Elytra nigra, nitida, campo anali anguste ferrugineo vittato. Alae coerulescentes, apice infumatae. Pedes antici et intermedii nigri. Femora postica extus nigra, fasciis tribus obliquis flavis ornata, latere interno et inferne sanguinea. Tibiae posticae annulo basali flavo ornatae. Pectus nigrum, maculis ferrugineis nonnullis pictum. Abdomen nigrum, latere utrinque fasciis longitudinalibus duabus, ferrugineis ornatum. ♀.»

♀. Long. cuerp., 26; pron., 6,5; élitr., 16; fém. post., 15 mm.

Sumatra. Colección de Brunner.

KIRBY, en su *Synonymic Catalogue of Orthoptera*, marca esta especie con un asterisco, lo cual indica su existencia en el British Museum, dando como localidades, además de la de Sumatra que debemos a BRUNNER, la de «Malay Peninsula».

9. **Traulia pictilis** Stål.

Traulia pictilis Stål, *Oefv. Vet.-Akad.*, Förh. XXXIV (10), p. 52, n. 1 (1877); Brunner, *Abhandl. Senckenb. Ges.*, XXIV, pp. 248, 250, n. 4 (1898).

Traulia Pictilis Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, p. 475, n. 5 (1910).

Co-tipos: ejemplares ♂♂ de Filipinas, en las colecciones de Stål (Museo de Estocolmo) y de Brunner (Museo de Viena).

CARACTERES.—Coloración negra. Frente, por debajo de los ocelos, con una faja transversa ferrugínea, continuada por las mejillas y lóbulos laterales del pronoto. Occipucio, a cada lado y por detrás de los ojos, presentando una línea ferrugínea, estrecha, continuada sobre el pronoto. Pronoto corto. Élitros negros con el campo anal ferruginoso. Alas cicloideas, hialinas (según Stål débilmente azuladas), ahumadas en el ápice. Fémures anteriores e intermedios negros, listados por encima de amarillento-ferruginoso. Fémures posteriores negros, ornamentados con una faja oblicua basal, un anillo terminal y una mancha pequeña mediana junto a la quilla inferior, amarillas. Tibias posteriores negras, con un anillo ferruginoso cerca de la base. Esternón negro, con una faja longitudinal amarilla, interrumpida y que se continua en el abdomen.

La descripción anterior está hecha sobre las dadas por STÅL y BRUNNER.

♂. Long. cuerp., 20; pron., 4,5; élitr., 13; fém. post., 12,5 mm.

Islas Filipinas. Colecciones de Stål y de Brunner.

10. **Traulia sanguinipes** Stål.

Traulia sanguinipes Stål, *Bihang Svensk. Akad. Handl.*, v (4), p. 72, n. 3 (1878); Brunner, *Abhandl. Senckenb. Ges.*, XXIV, pp. 248, 250, 251, n. 5 (1898).

Traulia Sanguinipes Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, p. 475, n. 6 (1910).

Tipo: una ♀ de Borneo, en la colección de Brunner (Museo de Viena).

CARACTERES.—Coloración general negra. Cuerpo por encima, a cada lado, adornado con una faja amarilla que, empezando sobre el fastigio del vértex, se continúa a los lados de éste, por el occipucio, bordes laterales del dorso del pronoto, y a lo largo de la vena anal de los élitros. Provisto además de una segunda faja, también amarilla, transversal en la frente, y que se continúa por los lados de la cabeza, a lo largo del borde inferior de los lóbulos laterales del

pronoto, hasta las mesopleuras. Metapleuras con un ancho trazo, oblicuo, amarillo. Antenas negras; con los artejos de la mitad basal de diferente coloración por encima, siendo amarillos los primeros, y parduzcos los siguientes; las antenas dirigidas hacia atrás sobrepasan bastante las caderas posteriores en los machos y poco en las hembras. La frente presenta sobre el borde epistomático una mancha cuadrada negra. Labro negro, con dos manchas amarillas en su porción basal. Palpos pálido-amarillentos, con el último artejo de los maxilares poco dilatado. Ojos muy salientes.

Pronoto en toda su superficie gruesamente punteado-rugoso; desprovisto de espacios negros sobre la prozona y metazona; quilla media muy poco marcada, especialmente en las hembras. Porción esternal del tórax negra, con dos manchas amarillas en la línea media. Élitros largos, alcanzando o sobrepasando poco la extremidad de los fémures posteriores; de coloración negra, con el área anal parda, más o menos amarillenta. Alas azules, con la extremidad exterior parduzca. Patas anteriores e intermedias amarillas en el lado anterior y negras en el posterior. Los fémures intermedios son de coloración sanguínea por debajo. Fémures posteriores gruesos, de coloración fundamental negra; las dos áreas superiores son, en gran parte, pardas y amarillentas en la porción basal; el área externo-media es negra, y presenta en la mitad basal una gran mancha sanguínea, cuya coloración se extiende por las dos áreas inferiores del fémur y en gran parte del área interno-media, el resto de la cual es negra. Con un anillo pregenicular de coloración amarilla, en las dos áreas superiores, y sanguínea en las restantes. Tibias negras o castaño-oscuras, algo rojizas hacia la extremidad; en la porción basal existen vestigios, más o menos marcados, de un anillo amarillo. Tarsos posteriores castaño-negruzcos, con una manchita amarilla sobre cada uno de los primeros artejos.

Abdomen amarillo, con una zona a cada lado y otra cen-

tral superior, negras; por debajo también presenta manchas negras. Lámina subgenital del ♂ de un castaño-negruzco, brillante. Cercos del ♂ encorvados hacia el ápice, con el borde superior terminal sinuoso.

♂. Long. cuerp., 21-22; pron., 5-5,6; élitr., 15-18; fém. post., 13-14 mm.

♀. Long. cuerp., 27-29; pron., 6,8-7; élitr., 18-20; fém. post., 15-16 mm.

Borneo: colección Brunner.-Borneo: Pontianak; colección nuestra (Museo de Madrid).

Célebes. Recogido por el Dr. W. Kükenthal, y citado por Brunner. Colección del Senckenbergischen Museum de Francfort a/M.

Java. Colección nuestra (Museo de Madrid).

Observaciones.—Las dos únicas descripciones que de esta especie existían, debidas a STÅL y a BRUNNER, son breves y deficientes. La descripción que antecede ha sido hecha sobre numerosos ejemplares de Pontianak (Borneo) y de Java, en un todo idénticos.

11. **Traulia flavoannulata** (Stål).

Acridium flavo-annulatum Stål, *Freg. Eugenies resa, Orth.*, p. 329, n. 75 (1860).

Traulia flavo-annulata Stål, *Recens. Orth.*, I, p. 58, n. 1 (1873); Ibid., *Bihang Svensk. Akad. Handl.*, V (4), p. 72, n. 2 (1878).

Traulia flavo annulata Brunner, *Abhandl. Senckenb. Ges.*, XXIV, pp. 248, 251 (1898).

Traulia Flavoannulata Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, p. 475, n. 8 (1910).

Acridium (Oxya) dimidiatum ♀ De Haan, *Temminck Verhandl., Orth.*, p. 158, pl. 21, f. 5 (1842).

Tipo: un ejemplar de Java, en el Museo de Estocolmo.

CARACTERES.—Coloración general castaña. Frente completamente amarilla, extendiéndose esta coloración por las me-

jillas y lóbulos laterales del pronoto, hasta las mesopleuras. Palpos amarillos, con los artejos terminales de los maxilares bastante comprimidos. Antenas de moderada longitud, dirigidas hacia atrás alcanzando las caderas posteriores en la ♀; negras, por encima en el tercio basal de color castaño, con los artejos terminales amarillos. Ojos bastante salientes.

Pronoto por encima castaño, desprovisto de espacios negros sobre la prozona y la metazona; rugoso, quilla media visible en toda su longitud, pero muy poco elevada. Lóbulos laterales negros, excepto la faja amarilla inferior. Élitros cortos, laterales, alcanzando la mitad del segundo segmento abdominal en la ♀; lobiformes, ensanchados desde la base hasta el cuarto apical, a partir del cual se estrechan muy rápidamente, siendo obtuso-redondeados en el ápice, y con el borde posterior casi truncado en recto, oblicuo; son negros, con el campo anal pálido. Patas anteriores e intermedias en el lado anterior castañas y en el posterior negras. Fémures posteriores negros, por encima más pálidos, con un anillo pregenicular amarillo; área externo-media llevando sobre la quilla inferior una línea amarilla, borrada antes de llegar al anillo pregenicular; parte interna del fémur negra. Tibias posteriores negras, anilladas de amarillo cerca de la base.

Abdomen por encima pálido, a los lados negro, inferiormente amarillo. Cercos del ♂ aplanados en la extremidad.

♂. Long. cuerp., 19; pron., 5; élitr., 4,5; fém. post., 11,5 mm.

♀. Long. cuerp., 24-28; pron., 6,2; élitr., 5-5,8; fém. post., 14,5-15 mm.

Amboina. Colección De Haan (Museo de Leiden).

Java. Citado por Stål y Brunner (Museos de Estocolmo, Viena y Francfort).

Sumatra. Brunner (Museo de Viena).

Mentawei: Si Oban, IV-VIII, 94. Modigliani. Museo de Génova y nuestra colección (Museo de Madrid).

12. **Traulia lineata** Brunner.

Traulia lineata Brunner, *Abhandl. Senckenb. Ges.*, XXIV, pp. 248, 251, 252, n. 7 (1898).

Traulia Lineata Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, p. 475, n. 9 (1910).

Traulia Klaesiana Saussure, in litt.

Tipo (*Tr. lineata* Br.): un ♂ de Sumatra, en la colección Brunner von Wattenwyl (Museo de Viena).
Co-tipos (*Tr. Klaesiana* Sauss.): en la colección Saussure (Museo de Ginebra), y en nuestra colección (Museo de Madrid) un ♂ etiquetado con este nombre por de Saussure.

CARACTERES.—Esta especie concuerda en el conjunto de sus caracteres con la *Tr. flavoannulata* (Stål), pudiendo citarse como caracteres específicos de ella, más importantes, los siguientes:

Élitros cubriéndose en el lado interno y pasando del séptimo segmento abdominal en el ♂. Fémures posteriores por encima pardos; anillo pregenicular amarillo sólo visible en el lado interno; área externo-media negra, brillante; a lo largo de las quillas supero- e infero-externa corre una estrecha línea amarilla.

♂. Long. cuerp., 18-19; pron., 5; élitr., 9,5; fém. post., 12-13 mm.

Sumatra. Colección de Brunner (Museo de Viena). En nuestra colección un ejemplar ♂ etiquetado «Sumatra. 19-I-85. Lubu-Sampir».

Observaciones.—El único ejemplar que poseo de esta especie, un ♂, está muy decolorado, lo que no me permite hacer una descripción más detallada. Es especie fácilmente reconoscible por la característica coloración de sus fémures posteriores.

13. **Traulia stali** nov. sp.

Tipo: un ejemplar ♀ de Sumatra, en nuestra colección (Museo de Madrid).

Colore obscure-olivaceo. Capite superne utrinque subindistincte flavo fasciato; vitta per carinas laterales pronoti et elytra usque ad apicem perducta; necnon fascia altera

flava frontali per marginem inferiorem loborum pronoti usque ad mesopleuras perducta. Antennae modice elongatae, nigrescentes, apice flavae. Pronotum totum impresso-punctatum, subrugosum, dorso spatiis nigris destituto; carina media subindistincta, tantum in metazona perspicua. Elytra abbreviata, segmentum quintum abdominale haud superantia, apicem versus angustata, apice acute-rotundata. Alae subcycloideae, basi coeruleo dilutissime inflatae, margine exteriore praecipue in angulo antico infumatae. Pedes quator antici in latere antico fusci, in latere postico nigri. Femora postica crassa, apicem abdominis attingentia, rufa, area supero-interna viridi excepta, ante geniculas late flavo-annulata. Tibiae posticae nigrae, basi flavo-annulatae. Abdomen flavum, superne lateribusque nigro taeniatum.

CARACTERES.—Cuerpo oliváceo-oscuro. Cabeza por encima lateralmente con ligeros vestigios de las zonas amarillas que se observan en otras especies; las cuales están bastante acusadas a lo largo de las quillas laterales del pronoto y se continúan hasta el ápice de los élitros, en la dirección de su vena anal. Faja transversal de la frente amarilla, ancha, continuada por los lados de la cabeza y borde inferior de los lóbulos laterales del pronoto hasta las mesopleuras. Antenas medianamente largas, dirigidas hacia atrás pasando bastante del borde posterior del pronoto; negruzcas, amarillentas en el ápice. Ojos moderadamente salientes, pardos. Palpos pálido-amarillentos, con los dos últimos artejos de los maxilares comprimidos.

Pronoto en toda su superficie gruesamente punteado, casi rugoso; desprovisto de espacios negros sobre la prozona y metazona. Quilla media borrada casi por completo, perceptible tan sólo en la metazona. Lóbulos laterales metatorácicos recorridos oblicuamente por una faja amarilla. Segmentos torácicos negruzcos por debajo, manchados de amarillo. Élitros cortos, contiguos, alcanzando escasamente el borde posterior del quinto segmento abdominal; estrechados

gradualmente desde su primer tercio hacia el ápice, en el cual son agudo-redondeados; de coloración olivácea, negruzca en los dos primeros tercios del campo radial y en la base del marginal; vena anal amarilla. Alas subcicloideas, poco más cortas que los élitros, teñidas de azul muy pálido, y ahumadas en el borde exterior, principalmente en el ángulo anterior. Patas anteriores e intermedias parduzcas en su lado anterior y negras en el posterior. Fémures posteriores gruesos, alcanzando el ápice del abdomen; rojo-sanguíneos, excepto las áreas superiores (externa e interna) que son verdes; área externo-media recorrida en su borde superior por una estrecha faja negra; antes del ápice con un ancho anillo amarillo; rodillas negras. Tibias posteriores negras, anilladas de amarillo cerca de la base. Tarsos parduzcos.

Abdomen amarillo, con una zona media superior y otra a cada lado negra.

♀. Long. cuerp., 26; pron., 5,8; élitr., 11; fém. post., 13 mm.

Sumatra (W. Morton), una ♀, en nuestra colección (Museo de Madrid).

Especie muy afín a *stigmatica* Bol., de la cual se distingue por la forma de los fémures posteriores, que son relativamente más cortos y más gruesos, siendo también de muy diversa coloración. En los restantes caracteres estructurales y de coloración coincide casi por completo con dicha especie.

Dedico este insecto a la memoria del gran ortopterólogo C. Stål, descriptor de este género y fundador del sistema de los locustinos.

14. **Traulia stigmatica** Bolívar.

Traulia stigmatica Bolívar, *Ann. Mus. Genova*, XXXIX, p. 100, n. 57 (1898); Rehn, *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, XXVI, pp. 191, 192 (1909).

Traulia Stigmatica Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, p. 475, n. 7 (1910).

Co-tipos: varios topotipos, de los cuales existen un ♂ y una ♀ en nuestra colección (Museo de Madrid) y los restantes en el Museo de Génova.

CARACTERES.—Coloración general pardo-ferruginosa; con una ancha zona negra transversal en la parte anterior de la cabeza, interrumpida después por los ojos, continuándose por detrás de éstos, y a través de los lóbulos laterales del pronoto, alcanzando el ápice de los élitros. Frente en su mitad inferior atravesada por una zona amarillento-rojiza, que se continúa por los lados de la cabeza y sobre el borde inferior de los lóbulos laterales del pronoto, llegando hasta las mesopleuras; metapleuras con una línea oblicua de la misma coloración. Epístoma con una mancha basal del mismo color que la parte inferior de la frente, el resto negro, así como las mandíbulas. Palpos amarillento-rojizos, los maxilares con los dos últimos artejos comprimidos. Antenas medianamente largas, dirigidas hacia atrás pasando bastante en el ♂ y poco en la ♀ del borde posterior del pronoto; negras, en la mitad basal pardas por encima, y con los tres o cuatro últimos artejos amarillento-rojizos. Ojos bastante salientes.

Pronoto en toda su superficie gruesamente punteado-rugoso; desprovisto de espacios negros sobre la prozona y metazona. Quilla media casi por completo borrada, sólo algo perceptible en la metazona. Segmentos torácicos inferiormente pardo-negruzcos, con dos manchas amarillentas en la línea media. Élitros cortos, cubriéndose en el borde interno, no alcanzando el ápice del sexto segmento abdominal en el ♂, y sobrepasando poco el cuarto en la ♀; estrechados desde su primer tercio gradualmente hacia el ápice, en el cual son agudo-redondeados; los campos marginal y discoidal negros, el campo anal amarillento-rojizo; en el campo marginal hay algunas nerviaciones rojizas. Patas anteriores e intermedias de coloración parduzca. Fémures posteriores relativamente gráciles, alargados, pardos, área externo-media recorrida a lo largo de su borde superior por una línea negra; quilla infero-externa con una pequeña mancha amarillenta después del medio y un ancho anillo amarillo

pregenicular; rodillas negras. Tibias posteriores negras, anilladas de amarillo cerca de la base. Tarsos parduzcos.

Abdomen pardo, con una ancha zona negra a cada lado, que desaparece mucho antes del ápice del mismo. Cercos del ♂ comprimidos, dilatados en su mitad apical, con el margen superior redondeado, sublobado.

♂. Long. cuerp., 18-19; pron., 5; élitr., 7,5-8; fém. post., 11 mm.

♀. Long. cuerp., 28-29; pron., 6-6,5; élitr., 10-11; fém. post., 14-15 mm.

Sumatra: Si-Rambé; XII-1890; III-1891. E. Modigliani. (Co-tipos).

James A. G. Rehn (1909, pp. 191, 192) cita un ejemplar ♂ procedente de Bah Soemboe (pequeño estado privado situado sobre la costa Este de Sumatra), recogido por Mr. Rudolph Weber, y del cual dice lo siguiente: «This individual has been at some time immersed in a liquid preservative and in consequence all the bright colors have been lost. The pattern is essentially as in Bolivar's description except that the reddish femoral maculation is not indicated.»

15. **Traulia affinis** (De Haan).

Acridium (Oxya) affine De Haan, *Temminck Verhandel., Orth.*, pp. 156, 158, n. 19, pl. 21, figs. 9, 9 *a* (1842).

Traulia affinis Brunner, *Abhandl. Senckenb. Ges.*, XXIV, pp. 248, 252, n. 8 (1898).

Traulis Affinis Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, pp. 475, 476, n. 10 (1910).

Tipo: ♂ de Sumatra, en la colección De Haan (Museo de Leiden).

Caracteres.—Cabeza olivácea. Frente negra (?), con una faja transversal amarilla. Boca negra, palpos amarillos. Antenas oliváceas, con el ápice pálido. Pronoto por encima oliváceo, desprovisto de espacios negros sobre la prozona

y metazona; lóbulos laterales negros. Élitros cortos, obtusos en el ápice, no alcanzando la extremidad del abdomen; de color pardo, con el área anal verdosa, amarillos a lo largo de la vena anal. Alas oblongas, poco más cortas que los élitros, hialinas, ahumadas en la extremidad. Patas anteriores oliváceas. Fémures posteriores vinosos, con las rodillas negras y un anillo pregenicular amarillo. Tibias posteriores de un rojo coral, excepto la base, que es negra, y un anillo amarillo que hay a continuación de ella. Cercos del ♂ ensanchados hacia el ápice, con el margen superior sinuado, truncados oblicuamente en la extremidad.

♂. Long. cuerp., 20; pron., 5,5; élitr., 10; fém. post., 13 mm.

Sumatra: Batang Singalang. Colección De Haan.

Observaciones.—La descripción de esta especie ha sido hecha sobre la de De Haan y sobre la figura dada por el mismo autor.

16. **Traulia microptera** (De Haan).

Acridium (Oxya) micropterum De Haan, *Temminck Verhandel., Orth.*, pp. 156, 158, n. 20, pl. 21, figs. 6, 6*a* (1842).

Traulia microptera Brunner, *Abhandl. Senckenb. Ges.*, XXIV, pp. 248, 252, n. 9 (1898).

Traulia Microptera Kirby, *Syn. Cat. Orth.*, III, p. 476, n. 11 (1910).

Tipo: un ♂ de Java, en la colección De Haan (Museo de Leiden).

Caracteres.—Cabeza verdoso-oscura. Frente (?). Antenas pardas. Pronoto verdoso por encima, desprovisto de espacios negros sobre la prozona y metazona, lóbulos laterales más oscuros. Élitros cortos, aovados, estrechados hacia el ápice, uniformemente pardos. Alas cicloideas, una tercera parte más cortas que los élitros, hialinas, con el margen anterior ahumado. Patas anteriores con los fémures verdosos y las tibias pardas. Fémures posteriores verdosos, con dos manchas negras sobre el lado externo y otras dos sobre

el interno. Tibias y tarsos posteriores rosados; las primeras con la base negra, y a continuación un anillo amarillo. Cercos del ♂ en el ápice ensanchados y redondeados, en su parte media sinuados a cada lado.

♂. Long. cuerp., 24; pron., 5,5; élitr., 9,5; fém. post., 13 mm.

Java: Krawang. Colección De Haan.

Gén. **Celebesia** nov.

Caracteres.—En el conjunto de sus caracteres concuerda con *Traulia* Stål, del que se diferencia perfectamente por la forma de los fémures posteriores y de los cercos del macho, que describimos a continuación:

Fémures posteriores muy cortos y anchos, con la quilla supero-externa arqueada con regularidad desde la base al ápice.

Cercos del macho delgados y sinuosos, de modo que la porción apical viene a estar colocada sobre la lámina subgenital; gradualmente estrechados y comprimidos de la base a la extremidad, terminando muy agudamente; en la porción exterior apical presentan una ancha y larga excavación.

Lámina supraanal del ♂ ancha, de márgenes paralelas hasta cerca de su mitad, después estrechada, y cerca del ápice los bordes se hacen súbitamente más convergentes, siendo el ápice de la lámina obtuso.

Los caracteres distintivos más importantes entre ambos géneros han quedado expuestos anteriormente de un modo comparativo (véase pág. 605).

Genotipo: *Celebesia acuticerca* nov. sp.

1. **Celebesia acuticerca** nov. sp.

Tipo: un ejemplar ♂, de Minahassa (Celebes), en nuestra colección (Museo de Madrid).

Colore nigro. Corpore superne fascia utrinque pone oculos, per partem superiorem loborum pronoti ducta, vena

anali elytrorum, necnon fascia altera transversa frontali utrinque per genas et marginem inferiorem loborum pronoti perducta olivaceis. Antennae castanneo-pallidae, articulis basalibus tantum viridibus. Pronoto carina media per totam longitudinem percurrente, sed paullo expressa; sulcis antico posticoque in dorso valde expressis. Elytra ♂ geniculas attingentia, lineis duabus viridibus divergentibus ornata. Alae cycloideae, parte basali dilute coeruleo inflatae, parte apicali infumatae. Pedes quator antici flavi, et olivaceo picti. Femora postica obscure-flava, annulo pregeniculare pallidiore subindistincto; geniculae nigrae. Tibiae posticae obscure-olivaceae, prope basim annulo pallido paullo expresso ornatae. Abdomen flavum, superne nigro-castanneum, segmentis ultimis nigris.

CARACTERES.—Coloración fundamental de la cabeza y tórax negra. Cuerpo provisto dorsalmente, a cada lado, de una faja verde, que se extiende desde el ápice del fastigio del vértex, por los lados de éste, del occipucio, bordes laterales del pronoto, a lo largo de la vena anal de los élitros. Con una segunda faja de la misma coloración, transversal en la frente y que se extiende a cada lado por las mejillas y parte inferior de los lóbulos laterales del pronoto. Antenas de un color castaño pálido, excepto en los primeros artejos, que son verdes; en el ápice indistintamente más pálidas; dirigidas hacia atrás sobrepasan las caderas posteriores en el macho. Ojos muy grandes y salientes, de color parduzco. Partes bucales negras, excepto una línea transversa verde sobre el labro. Palpos amarillos, con el artejo terminal de los maxilares poco comprimido.

Pronoto con la quilla media visible en toda su longitud, aunque apenas saliente, en toda su superficie fuertemente impreso-punteado. Los surcos anterior y posterior son, sobre el dorso, bastante visibles y anchos, aunque poco profundos; el surco medio apenas visible. Meso- y metapleuras en gran parte amarillas. Élitros alcanzando a la base de las rodillas

en el ♂; de forma oblongo-alargada, estrechados hacia el ápice a partir del tercio basal; agudo-redondeados en la extremidad; de coloración castaño-oscura, con dos líneas verdes, divergentes de la base al ápice, la primera estrecha a lo largo y por delante de las venas radiales; la segunda más ancha a lo largo de la vena anal. Alas poco más cortas que los élitros, cicloideas; en la porción basal ligeramente teñidas de azul, tanto la membrana como las nerviaciones; en el resto, la membrana ligeramente ahumada y las nerviaciones negras. Placa esternal uniformemente negra. Patas anteriores e intermedias amarillas, con visos verdosos sobre la extremidad de los fémures y sobre las tibias. Patas posteriores gruesas y cortas, de un color uniforme amarillento-parduzco oscuro, con ligeros vestigios de un anillo pregenicular más pálido; rodillas negras. Tibias posteriores verdoso-oscuras, con un anillo pálido poco visible cerca de la base; espinas con la base verde y el ápice negro. Tarsos posteriores verdes por encima y pardos por debajo.

Abdomen completamente amarillo, excepto la porción central superior que es castaño-negruzca, y los últimos segmentos, dorsal y ventral, que son negros. Lámina supraanal del ♂ ancha, de márgenes paralelas hasta cerca de su mitad, después estrechada, y cerca del ápice los bordes se hacen súbitamente más convergentes, siendo el ápice de la lámina obtuso; la lámina es de coloración castaña, con las márgenes verdosas. Cercos del ♂ de color castaño, algo más pálidos hacia el ápice. Lámina subgenital del ♂ completamente negra.

♂. Long. cuerp., 19; pron., 4,8; élitr., 11,5; fém. post., 10 mm.

Celebes: Minahassa. Un ♂ en nuestra colección (Museo de Madrid), recibido del Sr. Staudinger.

Bibliografía del grupo «Trauliae».

BOLÍVAR (I.).

1898. *Contributions à l'étude des Acridiens, espèces de la faune Indo et Austro-malaisienne,* &. «Annali del Museo Civico di Storia Naturale di Genova». Serie 2.ª, vol. XIX (XXXIX). Genova.

BRUNNER VON WATTENWYL (C.).

1893. *Révision du Système des Orthoptères.* «Annali del Museo Civico di Storia Naturale di Genova». Serie 2.ª, vol. XIII (XXXIII). Genova.

1898. *Orthopteren des Malayischen Archipels gesammelt von Prof. Dr. W. Kükenthal in den Jahren 1893 und 1894.* «Abhandlungen der Senckenbergischen naturf. Gesellschaft». Band XXIV, Heft II. Frankfurt a./M.

DE HAAN (W.).

1842. *Bijdragen tot de Kennis der Orthoptera.* «Verhand. over de natuurlijke geschiedenis der nederlandsche overzeesche bezittingen, &. Zoölogie» Nos. 6-10. Leiden.

KIRBY (W. F.).

1910. *A Synonymic Catalogue of Orthoptera,* vol. III. London.

1914. *Fauna of British India. Orthoptera. Acridiidae,* London.

REHN (J. A. G.).

1909. *A contribution to the Knowledge of the Orthoptera of Sumatra.* «Academy of Natural Sciences of Philadelphia», vol. XXVI. Philadelphia.

SHIRAKI (T.).

1910. *Acrididen Japans.* Tokyo.

SERVILLE (A.).

1839. *Histoire Naturelle des Insectes. Orthoptères,* Paris.

Stål (C.).

1860. *Fregatten Eugenies resa omkring Iorden. Inseckter. Orthoptera,* Stockholm.

1873. *Recensio Orthopterorum.* I. Stockholm.

1877. *Orthoptera nova ex Insulis Philippinis.* «Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar», XXXIV (10), Stockholm.

1878. *Systema Acridiodeorum.* «Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar», Band 5, No. 4, Stockholm.

Laboratorio de Entomología del Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

Págs.

I.—Algo sobre los tres problemas principales insolubles, con el solo auxilio de la regla y el compás ordinario, por *Nicolás de Ugarte.* (Conclusión.) 585

II.—Estudio monográfico de la sección «Trauliae» (Orth., Locustinae), por *Cándido Bolívar y Pieltain* 605

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 12 pesetas en España y 12 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **1,50 pesetas.**

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV.—NÚMERO 11

MAYO DE 1917

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA DE FORTANET
CALLE DE LA LIBERTAD, 29
1917

ADVERTENCIA

Los originales para la Revista de la Academia se han de entregar completos en la Secretaría de la Corporación, antes del día 20 de cada mes, pues de otro modo quedará su publicación para el mes siguiente.

ANÁLISIS DE ALGUNAS MIELES ESPAÑOLAS

POR JOSÉ RANEDO SÁNCHEZ

(Conclusión.)

Determinación de los azúcares.

Azúcar reductor total antes de la inversión.—Existiendo en la miel en grandes proporciones la glucosa y la levulosa, ambas de acción reductora sobre el líquido de Fehling, se determinan estos azúcares valiéndose de dicho reactivo y calculando el resultado en azúcar invertido. Claro está que el procedimiento no es muy riguroso, porque, aparte de que las cantidades relativas de glucosa y de levulosa son muy variables y ejercen, como es sabido, distinta acción reductora, se encuentran en la miel otras materias capaces de reducir el Fehling, que en cálculo son tomadas como azúcar invertido.

El método adoptado para estas determinaciones en la miel es, generalmente, el gravimétrico.

Los datos obtenidos por nosotros se han logrado siguiendo, rigurosamente (*), el procedimiento que describimos a continuación, de cuya exactitud estamos seguros por las determinaciones que efectuamos, empleando azúcares puros, antes de utilizarlo en las mieles.

(*) La descripción del modo operatorio seguramente parecerá demasiado prolija, mas lo hacemos de este modo por haber observado en ensayos preliminares, que la omisión de cualquier detalle conduce a resultados erróneos.

Como para que la reacción se verifique en las condiciones para las que han sido hechas las tablas es necesario operar con disoluciones de azúcar próximamente al 10 por 100, se prepara una disolución de miel, en la que exista aproximadamente esta cantidad de azúcar, del siguiente modo:

Se toman con una pipeta 20 c. c. (2 gr. de miel) de disolución al 10 por 100, clarificada con alúmina (la misma que sirve para medir el poder rotatorio), y se diluyen hasta 250 c. c. En 25 c. c. de este líquido es en los que se hace la determinación.

El reactivo se obtiene preparando las dos conocidas disoluciones siguientes:

A	Sulfato cúprico cristalizado.....	34,639 gr.
	Agua hasta 500 c. c.	

El sulfato cúprico ha de ser puro y pesado en la balanza de precisión:

B	Tartrato sódico potásico.....	173 gr.
	Hidrato potásico.....	125 gr.
	Agua hasta 500 c. c.	

El tartrato sódico potásico y la potasa pueden pesarse en una balanza cualquiera.

En una cápsula de porcelana se colocan 30 c. c. del líquido *A* y 30 del *B* y 60 de agua destilada. Se hace hervir el líquido y se añaden 25 c. c. de la disolución de miel preparada, como antes se dijo. Se calienta y aguarda a que comience a hervir de nuevo y se mantiene la ebullición exactamente durante dos minutos.

Transcurrido este tiempo se filtra por un tubo, con fondo de asbesto, que preparamos del siguiente modo: con un tubo apropiado para este objeto (la casa Bender los proporciona, y si no se prepara con un tubo de combustión), cuya parte ensanchada tiene unos diez centímetros, se introduce, adaptándola bien al fondo de la parte ancha, una

laminita de platino agujereada. Adaptada la lámina se coloca el tubo sobre un frasco para filtrar a la trompa, y se llena, sin hacer el vacío, con fibra gruesa de amianto interpuesta en agua destilada por agitación en un tubo de ensayo. Estando la papilla en el tubo se hace funcionar la trompa y se apelmaza moderadamente, al mismo tiempo, con un agitador de vidrio. Se repite esta operación varias veces, sustituyendo, al final, la fibra gruesa por la fina, y de modo que el espesor total del amianto sea de uno o uno y medio centímetros y que el líquido pase con rapidez moderada. Se lava repetidas veces con agua, se deseca y se pesa.

Se vuelve a lavar con unos 400 c. c. de agua y se ve si después de desecado ha perdido de peso. En el caso de que la diferencia entre dos pesadas sea sólo de algunas décimas de miligramo, se da por terminada la preparación. En otro caso se repiten los lavados hasta obtener pesadas concordantes.

Preparado así el tubo sirve para muchas determinaciones. Con el que usamos nosotros, que aun está útil, se habrán hecho unas 30 ó 40.

Para pasar el óxido cuproso al tubito basta con el chorro del frasco lavador, porque en las condiciones en que se opera no tiene adherencia el precipitado.

Reunido todo el óxido cuproso en el tubo, se lava, sucesivamente, con 300 c. c. de agua hirviente, 200 de alcohol frío y un poco de éter.

Se deseca una media hora en la estufa de agua y se reduce el óxido, calentando en una corriente de hidrónoge puro y seco, hasta que el color indique la transformación.

Para obtener el hidrógeno empleamos un aparato de Kipp, y se purifica y deseca haciéndole pasar primero por una disolución alcalina de permanganato potásico y después por ácido sulfúrico.

Terminada la reducción se deja enfriar el tubo en corriente de hidrógeno, se traslada al desecador y se pesa.

Del peso del cobre se deduce, utilizando las tablas de Meissl, para el azúcar invertido, la cantidad de este azúcar existente en la miel (0,2 gr.) empleada en la reducción. Cuando no se encontraba el número en las tablas procedimos por interpolación.

Las primeras determinaciones se hicieron duplicadas, habiendo obtenido los siguientes resultados:

	Gramos.
Miel de la Alcarria, muestra número 1:	
Peso del cobre obtenido en la primera determinación.....	0,2697
Peso del cobre obtenido en la segunda determinación.....	0,2701
Diferencia entre las dos determinaciones.....	0,0004
La misma muestra de miel después de la inversión:	
Peso del cobre obtenido en la primera determinación.....	0,2767
Peso del cobre obtenido en la segunda determinación.....	0,2762
Diferencia entre las dos determinaciones.....	0,0005
Miel de Oropesa, muestra número 1:	
Peso del cobre obtenido en la primera determinación.....	0,2662
Peso del cobre obtenido en la segunda determinación.....	0,2660
Diferencia entre las dos determinaciones.....	0,0002
Miel de Pontevedra:	
Peso del cobre obtenido en la primera determinación.....	0,2333
Peso del cobre obtenido en la segunda determinación.....	0,2337
Diferencia entre las dos determinaciones.....	0,0004

En vista de que las diferencias entre las distintas determinaciones no pasaban de 0,5 miligramos, no se repitieron las determinaciones de las demás.

Los resultados obtenidos respecto del azúcar reductor total antes de la inversión, logrados del modo descrito, son los siguientes:

PROCEDENCIA		Número.	Azúcar reductor por 100.
Alcarria		1	73
Alcarria		2	72,6
Oropesa		1	71,9
Oropesa		2	71,15
Galicia	Pontevedra	»	62,6
	Coruña	»	67,9
	Coeses	»	69,35
	Chantada	»	73,5
	San Clodio	»	70,45

Del examen del cuadro resultan las mieles más ricas en azúcar las Alcarreñas, siguiendo las de Oropesa y siendo las más pobres las de Galicia.

Hace, sin embargo, excepción en las de Galicia una muestra procedente de Chantada, cuyo contenido en azúcar supera a la más azucarada de la Alcarria. Encontrándose en esta miel simultáneamente mayor cantidad de sacarosa, y difiriendo mucho de las otras de procedencia inmediata, tendremos que considerarla excepcional, y acaso pueda atribuirse el excesivo contenido en azúcar a que las abejas productoras fueron alimentadas con sacarosa.

Para hacer un promedio del contenido en azúcar realmente, se han analizado pocas muestras y, además, han predominado las de Galicia.

A pesar de esto, y sólo como dato provisional, daremos la media de las distintas regiones examinadas, y otra media total.

Media de las procedentes de la Alcarria	72,8	por 100
Media de las procedentes de Oropesa	71,52	—
Media de las procedentes de Galicia	68,56	—
Media de todas las muestras	70,92	—

Comparando estos datos con los que conocemos acerca de mieles españolas (*), resultan ser los obtenidos bastante más bajos que aquéllos, siendo sin duda las diferencias debidas a que el Sr. Saiz Martínez usaba el procedimiento volumétrico.

En vez de pesar cobre metálico puede hacerse más fácilmente la pesada en forma de óxido cúprico, que se obtiene haciendo pasar por el tubo enrojecido una corriente de aire desecado por paso a través de ácido sulfúrico. El peso obtenido multiplicado por 0,799 da la cantidad de cobre, y con este número se busca en las tablas como en el procedimiento usado.

J. Fiehe y Ph. Stegmüller (**), que han usado este procedimiento para el análisis de mieles alemanas, obtuvieron los mismos números que por la reducción a metal.

En la última edición del König, sin duda para conseguir mayor exactitud, viene descrito, para la determinación del azúcar reductor total, un procedimiento algo distinto del empleado por nosotros, y que se practica del siguiente modo: 50 c. c. de una disolución de miel, próximamente 0,4 por 100 (40 c. c. de disolución al 10 por 100 diluídos hasta 100), se calientan hasta la ebullición en un matraz Erlenmeyer, con 50 c. c. de disolución de Fehling. La calefacción debe hacerse rápidamente, utilizando un triple mechero, que hace hervir el líquido, aun con tela y amianto, en tres y medio o cuatro minutos. Tan pronto el líquido comienza a hervir, se apagan los mecheros, no dejando más que uno encendido y sosteniendo la ebullición durante dos minutos. Transcurrido este tiempo, se añade al contenido del matraz su peso de agua fría (libre de aire) y se filtra por el asbesto como en el procedimiento usado.

Habiendo hecho un ensayo por este método, empleando

(*) *Memoria doctoral* de D. Victorino Saiz Martínez.
(**) *Chemisches Centralblatt*, 1900, II, pág. 959.

una disolución de glucosa de riqueza conocida, obtuvimos los siguientes números:

	Gramos.
Peso de la glucosa calculada	0,2495
Peso de la glucosa encontrada	0,2431
Diferencia	0,0064

En vista de los resultados obtenidos, no llegamos a adoptar este procedimiento para nuestro análisis.

Determinación de la sacarosa.

La determinación de la sacarosa la hicimos tomando 20 c. c. de agua, añadiendo 3 c. c. de ácido clorhídrico (densidad 1,10), y calentando durante cinco minutos entre 60 y 70°. Transcurrido este tiempo se enfría rápidamente y se neutraliza el líquido con carbonato sódico seco. Se completa el volumen hasta 250 c. c., y en 25 c. c. de este líquido diluído se determina el azúcar reductor del mismo modo que se hacía para determinarlo antes de la inversión.

El cálculo se efectúa restando de la cantidad obtenida en esta determinación la encontrada antes de la inversión y multiplicando por 0,95.

Procediendo de este modo, encontramos los siguientes números:

PROCEDENCIA		Núm.	Cantidad de sacarosa por 100.
Alcarria		1	1,75
Alcarria		2	0,52
Oropesa		1	0,95
Oropesa		2	0,99
Galicia	Pontevedra	»	0,38
	Coeses	»	0,61
	Chantada	»	3,65
	San Clodio	»	1,71

Determinación de la relación entre la glucosa y la levulosa.

La relación entre estos dos azúcares es muy variable, y los procedimientos para determinarla muy inseguros, ya que aun utilizando el método de Sachss-Soxhlet, que, como veremos, es el que ofrece más garantías, se obtienen resultados no del todo seguros, por existir en la miel otras substancias reductoras.

Para hallar esta relación, Neubauer (*), aconsejó operar del siguiente modo: primero determina por medio del líquido Fehling la cantidad total del azúcar, y después toma el poder rotatorio de la disolución. Además calcula la desviación que debería imprimir a la luz polarizada la disolución de azúcar si sólo contuviera levulosa.

Para con estos datos deducir la proporción de cada azúcar razona de la manera siguiente (* *):

(*) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, 1877, página 288.

(* *) Para los cálculos toma como poder rotatorio específico de la glucosa 53,1°, y como constante de desviación de la misma, 1883,3.

Los respectivos valores para la levulosa son 100 y 1.000.

La expresión «drehungconstante» que emplea Neubauer, y que no suele figurar en los libros, no es otra cosa que el cociente del volumen del líquido, considerado en la polarización (100) por el poder rotatorio específico del azúcar de que se trate.

La fórmula usual para deducir por polarización el peso de azúcar contenido en un líquido es

$$P = \frac{\alpha V}{(\alpha) L}.$$

En ella α es la desviación observada, V el volumen del líquido, L la longitud del tubo de observación, y (α) el poder rotatorio específico.

Neubauer la sustituye por ésta

$$C = A \frac{\alpha}{L}.$$

C es igual a P en nuestro caso, y A es la «dregungconstante».

Supongamos, por ejemplo, que una disolución contiene 15 por 100 de azúcar, y que desvía —5,202°. Si el azúcar fuera sólo levulosa, la desviación calculada debía ser —15°. La diferencia entre estas dos determinaciones (—15)—(5,202) es igual a —9,798. Esta diferencia se debe a la glucosa existente, y la cantidad de ésta se calcula estableciendo una proporción en la siguiente forma: la diferencia entre la constante de desviación de la levulosa y la glucosa (1883,3) — (— 1000) = 2883,3 es a la constante de desviación de la glucosa (1883,3) como la diferencia entre el ángulo calculado y el encontrado (9,798) es a x

$$2883{,}3 : 1883{,}3 = 9{,}798 : X$$
$$X = 6{,}4$$

El líquido contiene, pues, 6,4 de glucosa y 8,6 de levulosa.

Este método le practicaron comparativamente König y Karch (*), encontrándolo de resultados muy inseguros, a causa, sin duda, de la presencia de la dextrina.

El método que hemos empleado nosotros para hallar la relación de estos azúcares en las muestras analizadas ha sido el Sachss-Soxhlet.

El método se funda en determinar el poder reductor de una disolución de miel respecto al líquido Fehling y al de Sachss.

Para establecer el poder reductor con respecto a los dos líquidos se toman por un lado 100 c. c. del Fehling, y por otro, 100 c. c. del líquido Sachss (* *), y se determina el número de centímetros cúbicos de disolución azucarada (pró-

---

(*) *Zeitschrift für analytische Chemie;* 1895, pág. 1.

(* *) Este reactivo se prepara disolviendo, en una disolución de 25 gramos de ioduro potásico en agua, 18 gr. de ioduro mercúrico (obtenido precipitando una disolución de sublimado con ioduro potásico, lavando el precipitado y desecando a 100°), añadiendo disolución de potasa (80 gr.) y completando el volumen hasta un litro.

ximamente al 1 por 100), que se necesitan para la reducción de todo el cobre y de todo el mercurio.

Soxhelt ha encontrado que un gramo de los distintos azúcares en disolución al 1 por 100 reducen las siguientes cantidades de los respectivos líquidos Fehling y Sachss:

	Centímetros cúbicos de Fehling.	Centímetros cúbicos de Sachss.
Glucosa	210,4	302,5
Azúcar invertido	202,4	376,0
Levulosa	194,4	449,5
Lactosa	148,0	214,5
Lactosa después de la inversión	202,4	257,7
Galactosa	196,0	226,0
Maltosa	128,4	197,6

Por otra parte, ha encontrado que 100 c. c. de las respectivas disoluciones son reducidos por las siguientes cantidades de azúcares, expresadas en miligramos:

	Fehling.	Sachss.
Glucosa	475,3	330,5
Azúcar invertido	494,1	266,0
Levulosa	514,4	222,5
Lactosa	675,7	466,0
Lactosa después de la inversión	494,1	388,0
Galactosa	510,2	442,0
Maltosa	778,8	506,0

Una vez determinado el número de centímetros cúbicos de disolución de azúcar gastados para reducir completamente los 100 c. c. de los líquidos de Fehling y Sachss, se pue-

den determinar las cantidades de los dos azúcares por medio de las siguientes ecuaciones:

$$aXby = F$$
$$cXdy = S.$$

a es el número de centímetros cúbicos del líquido Fehling que son reducidos por un gramo de glucosa (o de otro azúcar).

b es el número de centímetros cúbicos de disolución de Fehling que son reducidos por un gramo de levulosa (o de otro azúcar).

c es el número de centímetros cúbicos del líquido de Sachss que son reducidos por un gramo de glucosa.

d es el número de centímetros cúbicos del líquido de Sachss que son reducidos por un gramo de levulosa.

F es el número de centímetros cúbicos del líquido Fehling que son reducidos por un volumen de la disolución de azúcar (próximamente 100 c. c.).

S es el número de centímetros cúbicos del líquido Sachss que son reducidos por un volumen de la disolución de azúcar (próximamente 100 c. c.).

X es la cantidad de glucosa expresada en gramos que contiene un volumen de la disolución azucarada.

Y es la cantidad de levulosa expresada en gramos, contenida en el mismo volumen.

El término de la reducción con el líquido de Sachss le apreciábamos colocando, en una capsulita plana de porcelana, una gota de disolución alcalina de cloruro estanoso (obtenida añadiendo lejía de sosa a una disolución del cloruro hasta disolver el precipitado producido al principio), y al lado, de modo que por inclinación pueda reunirse con la anterior, otra del contenido en la cápsula en que se hace la valoración. Cuando la reacción ha terminado no se observa, en la zona de contacto de los líquidos, coloración ninguna.

La valoración con el Fehling se hace del modo usual.

Para preparar las disoluciones de miel empleadas para estas valoraciones, disolvíamos 14 gr. de miel en un litro de agua en presencia de algunos centímetros cúbicos de disolución de acetato férrico. El líquido, después de filtrado, es el que se utilizaba para las determinaciones.

Los resultados obtenidos con las muestras analizadas empleando este procedimiento fueron los siguientes:

PROCEDENCIA		Número.	Glucosa por 100.	Levulosa por 100.
Alcarria		1	39,55	36,18
Oropesa		1	32,39	42,97
Oropesa		2	35,9	41,5
Galicia	Coruña	2	29,9	38,39
	Coeses	»	29,35	42,66
	San Clodio	»	34,99	33,6

Suponiendo la cantidad de glucosa igual a 100, tendríamos para la levulosa los siguientes números:

Alcarria. 1	91,47
Oropesa. 2	132,66
Oropesa. 3	115,5
Coruña.	128,39
Coeses	145,34
San Clodio	96,02

La mayor cantidad de glucosa corresponde a la muestra de la Alcarria núm. 1. La levulosa es el azúcar predominante en todas las muestras, exceptuando en esta de la Alcarria y en la de Galicia (San Clodio).

Si se suman las cantidades encontradas de los dos azúcares y se compara la suma con el número obtenido para el azúcar total por el método de las pesadas, se encuentra que este último número es siempre algo menor (excepto en la muestra de San Clodio).

Aparte de que esta diferencia puede referirse a no estar

constituída la miel solamente por azúcares, no es de extrañar este error ya que los métodos indirectos son siempre inseguros y más en el caso presente en que la observación del final de las reducciones es tan incierto.

Errores análogos obtuvimos empleando disoluciones de azúcares puros preparadas por nosotros.

Para la determinación de las relaciones de estos azúcares en la miel tal vez fuera utilizable el procedimiento de G. Romijn (publicado en el *Zeitschrif für analitische Chemie,* 36, pág. 349), que no hemos podido ensayar.

Determinación del poder rotatorio.

El poder rotatorio de las mieles es levogiro y debido al azúcar invertido. Hay, sin embargo, mieles dextrogiras (miel de coníferas) que deben su poder rotatorio a la dextrina.

La acción sobre la luz polarizada se suele determinar en disoluciones al 10 por 100.

Nosotros procedimos del siguiente modo: En una capsulita de porcelana se pesan 10 gr. de miel y se disuelven en agua valiéndose de un agitador. Se vierte el contenido de la cápsula en un matraz aforado de 100 c. c. lavando varias veces la cápsula y el agitador con agua destilada y reuniendo todos los líquidos en el matraz. Sobre ellos se añaden unos cuantos centímetros cúbicos de papilla de alúmina no muy espesa (*), y se completa el volumen hasta los 100 c. c.

Se agita y se filtra por un filtro seco.

Con todas las muestras examinadas bastó este método de

(*) La alúmina se obtiene precipitando con exceso de amoníaco una disolución de alumbre y lavando por decantación, o sobre un filtro (no a la trompa), el precipitado formado hasta que no puedan demostrarse en las aguas de loción los sulfatos. Se introduce en un frasco, se añade agua destilada, y se agita, para obtener una papilla clara.

clarificación para obtener líquidos suficientemente claros para el examen con el polarímetro.

La polarización la realizábamos al día siguiente de preparar las disoluciones. De este modo se evita la multirrotación.

Puede, por lo demás, hacerse la observación en el mismo día, añadiendo, como aconseja Fehling, unas gotas de amoníaco.

Nuestras observaciones fueron hechas en el polarímetro de Laurent, a 15°, y utilizando tubos de dos decímetros.

Debe tenerse muy en cuenta la temperatura a que se hace la determinación, por variar considerablemente el poder rotatorio del azúcar invertido con las temperaturas.

Las desviaciones observadas fueron las siguientes:

Alcarria, núm. 1	— 1,34°
Alcarria, núm. 2	— 2,58°
Oropesa, núm. 1	— 2,18°
Oropesa, núm. 2	— 2,2°
Pontevedra	— 2,2°
Coruña	— 3,8°
Coeses	— 3,13°
Chantada	— 3,22°
San Clodio	— 3,34°

También se determinó la desviación después de la inversión. Para ello, se toman con una pipeta 50 c. c. de disolución al 10 por 100 preparada antes; se le añaden 3 c. c. de ácido clorhídrico (D 1,19), y se calienta a 67 ó 70° en baño de agua durante cinco minutos. Estando el baño a 70° tarda unos tres minutos en tomar dicha temperatura el líquido. Transcurrido este tiempo se enfría rápidamente en el chorro de la fuente, y se neutraliza con carbonato sódico seco. Se completa el volumen hasta 100 c. c. y se observa la desviación en tubo de 200 milímetros.

Como en el líquido obtenido se encuentra la miel al 5 por 100, hay que duplicar el resultado para comparar con la desviación observada antes de la inversión.

Las muestras ensayadas dieron las siguientes desviaciones:

Alcarria, núm. 1	— 2°
Alcarria, núm. 2	— 3° 4′
Oropesa, núm. 1	— 1° 52
Oropesa, núm. 2	— 2° 4′
Coruña	— 3° 20′
Coeses	— 3° 24′
Chantada	— 3° 36′
San Clodio	— 3° 44′

Determinación de la dextrina.

Aunque la miel natural contiene dextrina, la determinación de esta substancia presenta una gran importancia, porque de encontrarse en cantidad considerable (además la dextrina de la miel es distinta de la del jarabe de fécula), indica una adición fraudulenta de jarabe de fécula, que es muy rico en dextrina, porque nunca se transforma por completo en glucosa.

Para la determinación y caracterización de la dextrina se usan los siguientes procedimientos:

Procedimiento de Sieben.—El fundamento de este método estriba en destruir por fermentación el azúcar invertido y examinar polarimétricamente el líquido resultante. Se procede del siguiente modo: En un matraz aforado (una señal, que indique la cabida hasta ella, en un matraz ordinario, puede bastar) de 300 c. c. se disuelven 25 gr. de miel en 200 c. c. de agua (*). Se tapa el matraz con un poco de algodón y se esteriliza por ebullición durante un cuarto o media hora. Después del enfriamiento se añaden 5 c. c. de una papilla clara de levadura de cerveza. Se recomienda no em-

(*) Mejor que en agua puede hacerse la disolución en el líquido Raulin, cuya composición no damos por ser muy conocida.

plear levadura prensada, porque puede tener otros fermentos que destruyan también la dextrina. Lo mejor sería emplear un cultivo puro de *sacharomices cerevisiae.*

Nosotros, que sólo como ensayo utilizábamos esta reacción con la muestra de Oropesa núm. 2. y que no disponíamos de levadura pura, empleamos levadura seca del comercio.

El matraz se colocó en la estufa a 30° y se dejó allí hasta que cesó la fermentación. En nuestro ensayo duró la fermentación seis días apagando por la tarde. Clarificamos con alúmina y completamos hasta 200 c. c. El líquido filtrado dió una desviación hacia la derecha de 0,10°.

La pequeña desviación a la derecha observada no indica falsificación. Se suelen admitir como mieles legítimas las que examinadas del modo indicado no dan una desviación a la derecha mayor de 1°.

Como en la miel existe maltosa, y ésta no fermenta con la levadura ordinaria, se puede, para evitar esta causa de error, hacer la fermentación con el *sacharomices Marxiamus.* Si se hacen dos fermentaciones seguidas empleando las dos levaduras, se puede determinar la proporción de maltosa.

En vez de seguir este procedimiento puede también hacerse la dialisis y examinar con el polarímetro los líquidos dializados. Este método lo empleó O. Haenle por primera vez y se practica, según su autor, del siguiente modo: la miel examinada se disuelve por la acción del calor en cinco veces su peso de agua, reemplazando la que se pierde por evaporación. La disolución se decolora con carbón animal y se observa al polarímetro. Después de anotada la desviación se somete la disolución, que debe tener 100 ó 200 gr. de miel, a la dialisis. Para esto utiliza el autor del método un recipiente con fondo de pergamino de 34 centímetros de largo, 20 de ancho y 2,5 de profundidad. El recipiente, con la disolución de miel, se introduce en otro mayor, por el que circula una corriente de agua (50 ó 60 gotas por minuto). El agua tiene la salida por un orificio colocado a 2 centíme-

tros del recipiente exterior. La dialisis dura doce o catorce horas. Una vez transcurrido ese tiempo se concentra el líquido del dializador hasta un cuarto de su volumen, se decolora si es necesario y se polariza.

Las mieles naturales no ejercen, después de este tratamiento, acción sobre la luz polarizada, mientras que las falsificadas con jarabe de almidón muestran desviación a la derecha.

Mannsfeld (*) ha observado lo improcedente de este procedimiento, puesto que todas las mieles muestran, después de la dialisis, desviación a la derecha. Atendiendo a esto y a no disponer de aparato apropiado, no hemos practicado este método.

Para la determinación del jarabe de fécula en las mieles han dado König y Karsch (**) un procedimiento que nosotros hemos practicado empleando la muestra de Oropesa número 1, y que es el siguiente: en una campana graduada se colocan 40 gr. de la miel examinada, y se añade agua hasta formar un volumen de 40 c. c. De este líquido, bien homogéneo, se toman con una pipeta 20 c. c. y sobre ellos se añade (se hace esto en un matraz aforado) alcohol absoluto hasta completar un volumen de 250 c. c. Se agita y se abandona durante tres días, sin dejar por esto de agitar con frecuencia. Después de este tiempo se filtra el líquido, y en 100 c. c. de los filtrados se determina la relación entre la glucosa y la levulosa. Los otros 100 c. c. sirven, después de expulsado el alcohol, para examinarlos al polarímetro.

Las mieles legítimas, aun las muy ricas en dextrina, muestran desviación hacia la izquierda. Las falsificadas con jarabe de fécula desvían hacia la derecha.

Esta desviación puede atribuirse en ocasiones a una gran

(*) *Bericht. über d. Versamm v. Nahr. Chem Microscopikern Vien*, 1891, pág. 84.

(**) *Zeitschrift für analytiche Chemie*, pág. 1.

cantidad de sacarosa (10 a 18 por 100) que no pudo ser precipitada en su totalidad por el alcohol. En caso de duda puede hacerse, en el líquido, una determinación de sacarosa, o sencillamente invertir con lo que desviará a la izquierda.

Siguiendo esta marcha, y evaporando una de las porciones de 100 c. c. hasta 20 c. c., obtuvimos para la muestra ensayada una desviación de — 7,22. Esta desviación corresponde a una disolución de miel al 40 por 100.

Para la determinación de las relaciones entre la glucosa y levulosa, después de separar la dextrina, no comprendemos por qué se han de guardar 100 c. c., como dicen los autores y copian todos los libros que hemos consultado sobre este asunto.

Nosotros diluímos 90 c. c. (próximamente) correspondientes a 8 gr. de miel en agua hasta 500 c. c., y este líquido fué el que empleamos para hacer la valoración.

La relación obtenida fué suponiendo la glucosa = 100; la levulosa sería 183; antes de precipitar la dextrina era esta relación: 100 para la glucosa y 115 para la levulosa.

Según estos resultados, no parece muy seguro fiarse en la variación de la relación de estos dos azúcares para descubrir el jarabe de fécula. Indudablemente la dextrina arrastra parte de los azúcares, y esto se confirma considerando que la porción insoluble en el alcohol disuelta en agua y evaporada hasta peso constante, pesó 3,34, correspondiendo a un 16 por 100 de dextrina.

Naturalmente que de este peso habría que restar las cenizas para tener solamente el peso de la dextrina.

De todos modos, el peso obtenido y la variación de las relaciones entre los dos azúcares indica claramente que el alcohol precipita algo más que la dextrina.

Para descubrir en la miel la presencia del jarabe de fécula, ha dado J. Fiehe (*) un procedimiento cualitativo que,

---

(*) Referencia de este trabajo en el *Chemisches Centralblatt.*

según el autor, es muy seguro. Consiste la reacción en disolver 10 gr. de miel en doble de su peso de agua, calentar al baño de María, con objeto de eliminar las albúminas, que pueden impedir la reacción, y mezclar con 1 c. c. de una disolución de ácido tánico. Después de varias horas de reposo se filtra el líquido, y a 2 c. c. se les añade dos gotas de ácido clorhídrico (D 1,19), y 20 c. c. de alcohol de 94°. Con las mieles puras queda la disolución completamente clara, mientras que con las adicionadas de dextrina de fécula se produce un enturbiamiento. Una adición de 5 por 100 de jarabe de fécula a una miel pura pudo ser demostrada por el autor utilizando este procedimiento.

Estos resultados los obtuvo empleando mieles de coníferas con gran cantidad de dextrina.

Para la caracterización de la dextrina procedente del jarabe de fécula, ha demostrado Beckman (*) ser la combinación con la barita la más apropiada. El ensayo cualitativo, que es el que practicamos nosotros con algunas muestras, se lleva a cabo del siguiente modo: en un tubo de ensayo se colocan 5 c. c. de una disolución de miel al 20 por 100 y se añade sobre ella 3 c. c. de otra de barita al 2 por 100. Sobre la mezcla clara se añaden 17 c. c. de alcohol metílico (no es necesario que esté exento de acetona) y se agita. En el caso de que la miel sea natural no se observará precipitado alguno, o será muy tenue. Con mieles falsificadas se producirá abundante precipitado. En las muestras examinadas no se produjo ningún precipitado.

La determinación cuantitativa se hace del mismo modo, utilizando, en caso de ser pequeño el precipitado, disoluciones concentradas de miel (hasta 50 por 100). Es de observar particularmente que el alcohol se añada de una vez para evitar que el precipitado se adhiera a las paredes del tubo. Después de agitar fuertemente se filtrará a la trompa sobre un

(*) *Zeitschrif für analytiche Chemie*, 1896, XXV, pág. 263.

crisol de Gooch (desecado y pesado a 55 ó 60°), lavándolo con 10 c. c. de alcohol metílico y 10 c. c. de éter. Una opalescencia de los líquidos filtrados al añadir el alcohol metílico no tiene importancia. El lavado con éter tiene por objeto separar el precipitado que pudiera dar la dextrina de la miel. Para obtener buenos resultados conviene realizar de prisa todas estas operaciones. El precipitado se deseca a 55 ó 60° y se pesa. Una elevación de temperatura superior a 60° puede falsear los resultados.

Por disolución del contenido del Gooch en ácido nítrico diluído y lavado con agua, alcohol y éter, puede ponerse el crisol, después de una nueva desecación, en disposición de utilizarse para otras determinaciones.

Además de determinar la dextrina, puede también determinarse el poder rotatorio molecular de la misma, que es menor en la procedente de la miel que en la de jarabe de fécula.

A. Gilger (*) encontró para cuatro clases de dextrinas de miel los valores 119,90, 125,59, 131,28, 157, mientras que el valor para la dextrina de almidón oscila entre 170 y 190.

Para obtener estos números se opera con los líquidos ya fermentados, o bien se precipita, en la disolución de miel, la dextrina por el alcohol; se disuelve y se precipita de nuevo para purificarla, y se deseca a 150°.

La cantidad obtenida se divide en dos partes: en una se determinan las cenizas y en la otra, después de disuelta, se determina el poder rotatorio a la luz del sodio empleando las fórmulas conocidas.

Si el valor de $[\alpha]$ es mayor que 170, se puede afirmar la presencia de dextrina de almidón.

Podría también no desecarse previamente la dextrina, sino disolverla en agua hasta un cierto volumen, determinar el poder rotatorio y, en partes alícuotas de esta disolución, determinar, por un lado, el residuo seco y las cenizas,

---

(*) *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel.*

y, por otro, sacarificar la dextrina y determinar la glucosa formada.

Si se trabaja bien debe haber concordancia entre los números obtenidos así y los encontrados por desecación directa.

Determinación de la viscosidad.

Para el descubrimiento de las falsificaciones de la miel ha sido propuesta por Fellemberg (*) la determinación de la viscosidad. Este autor encontró que las mieles legítimas (como consecuencia de su contenido en dextrina) tienen una viscosidad mayor que las falsificadas con azúcar invertido. En cambio, si la falsificación hubiera consistido en la adición de azúcar de fécula, la viscosidad sería mayor que la de mieles naturales.

Para estas determinaciones utilizó el autor disoluciones de miel al 50 por 100 y el viscosímetro de Ostwald.

Reacciones cualitativas.

Además de las determinaciones ya descritas, por medio de las cuales puede venirse (sobre todo comparando los datos obtenidos en cada una de ellas con los que proporcionan los análisis tipos) en conocimiento de las adulteraciones y falsificaciones de la miel, hay otras reacciones cualitativas, por lo general de ejecución rápida, que, modificadas de los más diversos modos por los distintos autores, han sido propuestas y usadas para discernir acerca de la pureza de las mieles.

Entre ellas es una de las más empleadas hasta ahora, aunque la reacción de Fiehe la ha restado importancia, la llama-

---

(*) *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1915, XXI, pág. 305.

da reacción de Ley. Tal reacción, que siguiendo un orden rigurosamente científico debiera estudiarse a continuación de las de los albuminoides, consiste en tratar una disolución de miel por otra amoniacal de óxido de plata, calentar los líquidos al abrigo de la luz al baño de María y observar el aspecto.

El reactivo se prepara, según Utz (*), precipitando por exceso de lejía de sosa una disolución de 10 gr. de nitrato de plata en agua, recogiendo el precipitado formado, lavando con agua destilada y disolviéndolo en 100 c. c. de amoníaco al 10 por 100. El líquido se conserva al abrigo de la luz y en un frasco bien tapado (* *).

Para verificar la reacción se toman 5 c. c. de la disolución filtrada de una parte de miel en dos de agua, y sobre ella se vierte, procurando no manchar las paredes del tubo, cinco gotas del reactivo. Se mezclan bien los líquidos —hemos observado que, en caso de no hacerlo así, se produce reducción en forma de espejo metálico—, se tapa con el algodón y se introduce rápidamente, evitando la luz, en un baño de María hirviente, donde se tiene durante cinco minutos. Transcurrido este tiempo se sacan los tubos del baño y se observa el aspecto del líquido. Las mieles naturales dan, antes de agitar el tubo, un color obscuro no transparente con fluorescencia verdosa. Por agitación se vuelve el líquido traslúcido y con color pardo rojizo, dejando en las paredes del tubo un color amarillento verdoso análogo al que deja en los frascos cuando se agita la disolución oficinal del cloruro férrico. Mieles artificiales o adulteradas dan en estas condiciones líquidos pardo-negruzcos no transparentes por agitación, y con frecuencia espejos metálicos.

A pesar de ser las mieles examinadas por nosotros de notoria pureza, no hemos podido ver todos los cambios que se

---

(*) *Zeitschrif für Angewandte Chemie*, 1907, pág. 993.

(**) SEHWARZ: *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1908, XV, pág. 408, recomienda, para evitar posibles explosiones, operar con 0,5 gr. de nitrato de plata, para preparar el reactivo.

indican para esta reacción. Sobre todo no nos fué posible observar traslucidez en los líquidos.

La fluorescencia la hemos observado muy marcada en las mieles de Galicia y en la de Oropesa núm. 2. En cambio, en las de la Alcarria era apenas perceptible.

No parece, pues, esta reacción muy apropiada para indicar adulteraciones en las mieles españolas, ya que las de la Alcarria, reputadas con indudable razón como las más exquisitas, no la ofrecen con claridad.

Indudablemente influirá en esta manera de comportarse la escasez de albúminas que se nota en la composición de estas mieles y que es evidenciada por la pequeña proporción de nitrógeno.

La reacción de Ley es, según Amberg (*), debida a que por la acción de la disolución de plata amoniacal sobre la miel se separa plata coloide, que forma con las albúminas de la miel compuestos de adsorción que quedan en suspensión.

M. Koebner (**) admite esta causa como productora de la reacción y ha observado que tal propiedad (la de adsorber la plata y quedar en suspensión), la ofrecen muchos cuerpos de magnitud molecular elevada y ha comprobado que mieles artificiales adicionadas de albúminas de huevo daban la reacción de Ley.

Según el autor, también las materias aromáticas de peso molecular muy elevado podían ser causa de esta reacción en las mieles.

Otra de las reacciones cualitativas más usadas y también más discutidas ha sido la propuesta por Fiehe (***), que utiliza la reacción, ya descubierta por Seliwanof, que los deri-

---

(*) *Chemiker Zeitung*, 1908, pág. 89.

(**) *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1910, XX, pág. 665.

(***) *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1908, pág. 492.

vados del furfurol producen con la disolución clorhídrica de resorcina.

Con este reactivo se descubre la adición del azúcar invertido fundándose en lo siguiente: el azúcar invertido se prepara por vía química empleando ácidos y elevada temperatura. En estas condiciones una parte de la levulosa formada se deshidrata produciendo α metilfurfurol. Este cuerpo es el que produce la coloración roja en presencia de la resorcina clorhídrica.

El reactivo se prepara disolviendo un gramo de resorcina en 100 gr. de ácido clorhídrico, de densidad 1,19. Debe prepararse al usarlo, pues se altera adquiriendo el color rojo espontáneamente.

La reacción se hace tomando unos 5 gr. de miel y desmenuzándolos en un mortero con éter libre de agua por el sodio. El líquido etéreo se deja evaporar espontáneamente a la temperatura ordinaria, y sobre el residuo se añaden unas gotas del reactivo.

La aparición de un color rojo, estable por lo menos durante una hora, demuestra la existencia de azúcar invertido artificialmente. Coloraciones rosadas poco estables indican que la miel se obtuvo en caliente.

Procediendo de la manera indicada, no observamos coloración ninguna en las muestras de Coruña y Chantada; en las demás, y sobre todo en las de la Alcarria, se observó un color rosado poco persistente, que viró en amarillo.

Sucede con esta reacción como la de Ley; es decir, que las mieles de la Alcarria, indudablemente las mejores, no las dan del todo claras.

No puede considerarse, sin embargo, a las mieles examinadas como dando positiva esta reacción, ya que el color, según Fiehe, debe persistir por lo menos durante una hora.

A más de esto hay autores, como Fr. Reinhardt (*), que

(*) *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1910, XXIII, pág. 113.

consideran únicamente como positiva esta reacción cuando la coloración persiste durante veinticuatro a veintisiete horas. Este autor da otra técnica para realizarla: en vez de agitar el éter con la miel sólo, lo agita en una ampolla de llave con una disolución de 20 gr. de miel en 40 de agua. La cantidad de éter que emplea es de 30 c. c. En el caso de que se formase emulsión recomienda añadir otros 10 c. c. de éter, y una vez separada la capa etérea, si persiste el enturbiamiento, agitarla con 10 c. c. de agua. Los líquidos etéreos así obtenidos se dejan evaporar a la temperatura ordinaria en una capsulita y se trata el residuo de la desecación con unas gotas de reactivo. Se cubren las cápsulas con un vidrio de reloj y se espera para observar la coloración al día siguiente.

M. F. Muttelet (*) ha estudiado con detenimiento esta reacción y la considera como decisiva, siempre que la coloración sea rojo cereza y persistente.

Este autor sometió a temperaturas de 70, 80 y 90° muestras de miel natural durante una, dos y tres horas. En estas condiciones la miel pierde 40 por 100 de su agua y la masa obtenida no da con el reactivo de Fiehe la coloración roja característica de los derivados del furfurol. Si la misma clase de miel se somete durante tres horas a la temperatura de 105 a 110°, la miel pierde más de 50 por 100 de su agua, y la masa, aunque sin aspecto de miel y, por lo tanto, inadecuada para la venta, tampoco da la reacción de Fiehe. Mezclando el producto con mieles ricas en agua de manera que se obtuviera una mezcla menos acuosa, tampoco consiguió ver el autor la coloración roja.

Otras pruebas efectuadas en distintas condiciones, empleando mieles no excesivamente ácidas, dieron resultados negativos. Para todos estos ensayos empleó el autor el procedimiento de Reinhanrdt, con la diferencia de diluir la miel solamente en su volumen de agua.

(*) *Annales de Chimie Analytique*, 1911, pág. 344.

Por lo demás, otros autores alemanes han juzgado esta reacción del modo más diverso; así Drave dice que la miel calentada da la reacción, pero que, sin embargo, puede tener algún valor cuando a este carácter une el de no dar fluorescencia con el reactivo de Ley y mostrar escasa cantidad de cenizas y poco extracto no azucarado; E. v. Raumer y M. Klassert consideran la reacción como insegura y no admiten la formación del oximetilfurfurol por la acción de los ácidos orgánicos; Keiser opina y demuestra que el azúcar invertido, obtenido calentando a presión, en presencia de ácido clorhídrico, carbónico, oxálico, succínico, málico, tartárico y cítrico, muestra la reacción del furfurol; A. Behre no considera importante la reacción; H. Lühring y A. Sóholz dicen que la miel, aunque se caliente, no suele dar la reacción, pero que, sin embargo, puede producirse ésta aun cuando no haya azúcar invertido; 0,2 gr. de ácido oxálico bastan para que, añadidos a una miel con 7 por 100 de sacarosa, produzcan la reacción de Fiehe después de calentado. Si las abejas han sido alimentadas con azúcar invertido también se produce la reacción.

Otras muchas opiniones han sido expuestas respecto de tan importante reacción. Por no alargar más este capítulo y por no resolver nada en concreto no las citamos. Sólo diremos, para terminar, que aunque el número de mieles examinadas por nosotros no es suficiente para hacer afirmaciones, cabe decir que las mieles naturales españolas no dan la coloración de la reacción de Fiehe persistente.

Una reacción análoga a la anterior, aunque más simplificada, es la propuesta por A. Jagerschmid (*). Recomienda este autor agitar en un mortero 3 gr. de miel con acetona y añadir ácido clorhídrico (sin resorcina) a 2 ó 3 c. c. del líquido resultante. Al añadir el ácido debe enfriarse el tubo.

(*) *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1909, XVII, pág. 11.

Las mieles naturales dan en estas condiciones un color ambarino que dura algún tiempo, pero que pasa a rojo. Las mieles adicionadas de azúcar invertido dan un color rojo o violáceo que se oscurece con el tiempo.

A más de la reacción de Fiehe, se han propuesto otras que también son en último término características de los derivados del furfurol. Así, Browne (*) utiliza la coloración roja que produce el furfurol y sus derivados con el acetato de anilina y procede del siguiente modo: a 2,5 c. c. de una disolución de miel 1-1 colocados en tubo de ensayo, se les añade, con cuidado para que se formen dos tapas, 1 ó 2 c. c. de una disolución de acetato de anilina (* *). Con las mieles legítimas no se debe observar nada. Si se formase un anillo rojo, que se extiende poco a poco por toda la masa de la disolución del acetato de anilina, sería señal de la presencia de azúcar invertido artificial.

A. Jagerschmit (* * *) hace esta reacción destilando la miel con vapor de agua y mezclando el destilado con el acetato de anilina.

Las muestras examinadas por nosotros no dieron coloración alguna. Esto parece demostrar que tal reacción es más segura que la de Fiehe, ya que la coloración no se presenta en absoluto con las mieles legítimas. De esta manera de ver es Quantín (* * * *), que llega a efectuar la reacción de modo que resulta cuantitiva. Para conseguir estos resultados agota una disolución de 20 gr. de miel en agua destilada con éter, repitiendo tres veces la agitación, de manera que se recoja en total unos 50 c. c. de éter; evapora este éter

---

(*) *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1909, XVII, pág. 469.

(* *) Se prepara esta disolución mezclando 5 c. c. de anilina con 5 c. c. de agua, y disolviendo la anilina por adición de 2 c. c. de ácido acético.

(* * *) *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, CXIII, pág. 761.

(* * * *) *Revue de Chimie Analytique*, 1910, pág. 299.

y el residuo disuelto en 15 c. c. de alcohol, exento de furfurol, lo examina colorimétricamente del mismo modo que se hace para la determinación del furfurol en los vinos.

A pesar de las afirmaciones de este autor y de los resultados obtenidos por nosotros, no se puede considerar esta reacción como decisiva, ya que en ensayos que efectuamos mezclando mieles legítimas con azúcar invertido artificialmente observamos coloraciones muy débiles, salvo el caso de predominar sobre la cantidad de miel la de azúcar invertido.

Determinación de materias colorantes extrañas.

La presencia de materias colorantes de la hulla puede afirmarse siempre que al añadir un ácido mineral a la disolución de miel tome color rojo. Más seguro es añadir, a la disolución al 20 por 100 de la miel, unas gotas de disolución al 10 por 100 de bisulfato potásico y hervir el líquido durante diez minutos con unas hebras de algodón. En presencia de colorantes de la hulla quedan teñidas las hebras después de este tratamiento. Tratando las hebras así teñidas por distintos reactivos se puede, en muchos casos, determinar el color empleado para la falsificación.

Con las mieles analizadas por nosotros no se tiñeron las hebras de algodón.

Investigación de las Zimasas.

Desde hace tiempo se admitía la presencia de invertasa en la miel, ya que las abejas tienen que invertir la sacarosa del néctar y del polen. J. Langer obtuvo diastasa por precipitación con alcohol de las disoluciones de miel. Aparte de estas enzimas se han demostrado en la miel catalasa, reducasa, oxidasa y peroxidasa.

Para la determinación ha propuesto Anzinger (*) los siguientes procedimientos:

Diastasa.—La presencia de diastasa se demuestra del siguiente modo: 5 c. c. de una disolución de miel al 30 por 100 se mezclan con 1 c. c. de otra al 10 por 100 de almidón soluble y se tiene durante una hora en baño de agua a 40°. Transcurrido este tiempo se añaden unas gotas de disolución de iodo (un gramo de iodo, dos de ioduro potásico y 300 c. c. de agua). Si los fermentos diastásicos no existían en la miel, el almidón no habrá sido transformado y, por lo tanto, se producirá coloración azul. En caso de existir diastasa, el almidón será destruído y el líquido tomará color amarillento.

El almidón soluble lo preparamos nosotros teniendo durante siete días en contacto fécula de patata con ácido clorhídrico de 7 $^1/_2$ por 100, lavando la fécula después de este tiempo por decantación con agua hasta que los líquidos no tuvieron reacción ácida y desecando el producto.

Las muestras que analizamos dieron color amarillento con el iodo. Unicamente la de Oropesa núm. 1 dió un color azul intensísimo.

Catalasa.—Para la demostración de la catalasa pueden usarse aparatos especiales, siendo muy apropiado el de Henkel, que se usa para estas determinaciones en la leche.

Nosotros nos servimos de tubos de ensayo tapados con un corcho taladrado, por cuyo orificio pasa un tubo dos veces acodado. Se toman 10 c. c. de la disolución de miel al 50 por 100 y se mezclan en el tubo con otros diez, próximamente, de agua oxigenada al 1 por 100. La mezcla se hace procurando que no se produzcan burbujas y llenando por completo los tubos. Después se tapan y se invierten. Se dejan veinticuatro horas a 30° y se mide el volumen de oxígeno desprendido.

(*) *Berliner Molkerey Zeitung,* x, págs. 2 y 3.

Las muestras analizadas dieron los siguientes volúmenes:

	Centímetros cúbicos.
Alcarria. 1	0,1
Alcarria. 2	0,8
Oropesa. 1	1,0
Oropesa. 2	6,3
Coruña	3,6
Chantada	1,5
San Clodio	2,9
Coeses	0,4

Si se exceptúa la muestra de Coeses, resultan con el menor poder descomponente para el agua oxigenada las dos muestras de la Alcarria, coincidiendo este carácter con la menor cantidad de nitrógeno, de cenizas y de ácidos. Esto nos confirma en la creencia de que la mayor parte de las reacciones que se dan para reconocer las falsificaciones no son muy apropiadas para aplicarlas a las mieles alcarreñas.

Oxidasa, peroxidasa y reducasa.—Para la demostración de estas enzimas en la miel se suele usar la reacción propuesta por Marpman, que es análoga a la que Storch propuso para la leche. La reacción se hace añadiendo sobre un centímetro cúbico de disolución de miel al 50 por 100, diez gotas de disolución de parafenilenodiamina al 2 por 100, y después de agitar 40 gotas de agua oxigenada al 1 ó 2 por 100. En presencia de mieles naturales no calentadas se produce un color azul. Si los tubos en que se hace la reacción se dejan veinte horas a 15°, se observa con las mieles naturales la desaparición del color. Si después se calientan los tubos en baño de agua a 45° durante cinco o diez horas, se produce, con las mieles puras y no calentadas, un color amarillo, anaranjado o pardo claro. Con mieles calentadas se producen colores rojos mucho más obscuros, que con las artificiales llega a ser negruzco.

La importancia de esta reacción ha sido muy discutida.

A. Anzinger (*) demostró que no hay verdaderas peroxidasas en la miel y que la reacción de Marpmann era una sencilla reacción química producida por la fructuosa existente en la miel.

En lugar de esta reacción propuso las siguientes: 10 c. c. de una disolución, saturada a 15°, de ácido salicílico se diluyen en 10 c. c. de agua y se adiciona una gota de cloruro férrico reactivo. La coloración violeta producida se asemeja a la de la parafenilenodiamina y desaparece en presencia de mieles naturales pasando a rojo claro o a pardo rojo claro. Con mieles falsificadas persiste el color violeta. El ácido fórmico, ni tampoco la calefaccción a 60 ó 100°, hacen desaparecer el color.

No disponiendo del trabajo original de Anzinger no nos ha sido posible darnos bien cuenta de la manera de llevar a cabo esta reacción.

Preparando el reactivo como indica el autor y añadiéndolo, por medio de una bureta, sobre 10 c. c. de disolución de miel al 50 por 100, gastamos, para obtener coloración persistente, las siguientes cantidades:

	Centímetros cúbicos.
Alcarria. 2	5
Oropesa. 1	10
Coruña	12
San Clodio	9

Empleando disoluciones de azúcar invertido artificial necesitamos, para obtener color persistente a la misma concentración, 3 c. c.

Para la determinación cuantitativa de la invertasa y de la amilasa ha dado E. Moreau un procedimiento publicado en el *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel,* 1911, XXII, pág. 669.

(*) *Zeitschrif für Untersuchung der Nahrungs und Genussmitett,* 1910, XIX, pág. 353.

Examen microscópico.

El examen microscópico que puede ser útil para distinguir las mieles artificiales de las naturales no es, sin embargo, de gran importancia, ya que, encontrándose en las mieles en muy distintas cantidades, los elementos microscópicos que las caracterizan (polen de distintas plantas, partículas de cera, residuos de insectos, etc.), no es posible determinar, en el caso de encontrarse algunos, si la miel es pura o ha sido adicionada con otras materias que no tengan partes visibles al microscopio. Puede hacerse este examen disolviendo en agua las mieles y centrifugando. Con el residuo se hacen las preparaciones.

Nosotros, que no pensamos profundizar en este estudio, hicimos el examen disolviendo sencillamente un poco de miel en dos volúmenes de agua y dejando reposar algún tiempo la disolución en una copa cónica. Con una pipeta tomábamos algunas gotas del líquido del fondo, las colocábamos en un porta-objetos, y después de tapar con el cubre se hacía la observación.

En todas las muestras analizadas se veían granos de polen y de cera. En algunas muestras, particularmente en la de Pontevedra, pudimos ver tambien patas y otros restos de abejas.

Análisis biológico.

Existiendo en la miel albúminas y fundándose en la producción en los organismos inyectados con estas substancias, de anticuerpos precipitantes (precipitinas), se ha propuesto por algunos, para decidir acerca de la autenticidad de las mieles, inyectar estas albúminas a perros y los sueros obtenidos de los animales así tratados utilizarlos para ver si producían la precipitación de las mieles examinadas en determinadas condiciones.

Aunque nosotros no hemos practicado estos procedimien-

tos, ni ha sido este el objeto de nuestro trabajo, damos algunas referencias para no dejar incompleto el estudio de los métodos empleados para el análisis de las mieles.

J. Langer (*) procede, para llevar a cabo estas reacciones, dializando la miel durante veinticuatro horas y añadiendo sobre el dializado sulfato amónico pulverizado. Después de veinticuatro horas recoge el precipitado formado, y disolviéndolo en la menor cantidad de agua posible dializa de nuevo para separar el sulfato amónico. La disolución del residuo (fresca o conservada en el armario de hielo) adicionada de 1 por 100 de tolueno es la que se utiliza para inyectar a los perros. Las inyecciones las hace en el intervalo de seis días con cantidades crecientes, desde 5 hasta 15 c. c. Al sexto día, después de la quinta inyección, se mata al animal, extrayéndole la sangre por medio de una cánula introducida en la carótida. El suero separado se centrifuga y se deja, adicionándolo con 0,5 c. c. de tolueno, en el armario de hielo, en donde se conserva inalterable durante varias semanas.

La reacción se efectúa del siguiente modo: una disolución de 10 gr. de miel en 10 de agua se filtra, y 5 c. c. de este filtrado se dializan durante veinticuatro horas en dos dializadores de Schlickeri y Schull, cambiando el agua dos o tres veces. El contenido será diluído en 30 c. c. de agua y filtrado de nuevo. Esta disolución sirve para hacer las demás. Un centímetro cúbico de estas disoluciones y otro del suero inmunizado, adicionadas de una gota de tolueno, se tienen en la estufa durante cinco horas. Se centrifuga y se mide la altura del precipitado.

Puede consultarse sobre este asunto un trabajo de Thöni (*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs un Genussmittel*, 1911, XXII, pág. 669.)

A continuación damos el cuadro que resume los resultados obtenidos en las determinaciones cuantitativas.

(*) *Archiv. f. Higiene*, 1909, LXXI, pág. 303.

	Alcarria 1.	Alcarria 2.	Oropesa 1.	Oropesa 2.	Pontevedra.	Coruña.	Coeses.	San Clodio.	Chantada.
Densidad de la disolución (50 por 100) a 15°	1,21	1,12	1,118	1,116	1,105	1,1063	1,115	1,112	1,115
Agua por desecación a 100° con arena por 100	18,3	18,1	18,75	16,88	»	25,25	18,16	19,94	20,0
Agua por las tablas de Windich por 100	22,2	22,2	19,8	21	»	27,1	22,2	22,2	22,2
Agua por desecación en el vacío por 100	»	15,86	»	»	»	»	»	»	»
Desviación del plano de la luz polarizada en disolución al 10 por 100 antes de la inversión	— 1° 34′	— 2° 38′	— 2° 18′	— 2° 2′	— 2° 26′	— 3° 8′	— 3° 12′	— 3° 34′	— 3° 22′
Desviación del plano de la luz polarizada en disolución al 10 por 100 después de inversión	— 2°	— 3° 4′	— 2° 52′	— 2° 4′	— 3°	— 3° 20′	— 3° 24′	— 3° 44′	— 3° 36′
Azúcar reductor total por 100	73	72,6	71,9	71,15	62,6	67,9	69,35	70,45	73,5
Sacarosa por pesadas por 100	1,75	0,52	0,95	0,99	0,38	»	0,61	1,71	3,65
Glucosa por 100	39,55	»	32,39	35,9	»	29,9	29,35	34,99	»
Levulosa por 100	36,18	»	42,27	41,5	»	38,39	42,66	33,6	»
Relación entre glucosa y levulosa (glucosa = 100)	100-91,47	»	100-132,6	100-115,5	»	100-128,4	100-145,34	100-96,02	»
Acidez expresada en ácido fórmico por 100	0,11	0,09	0,22	0,3	»	0,39	0,13	0,24	0,16
Substancias nitrogenadas por 100	0,82	0,2	1,67	1,41	»	0,71	1,29	1,91	2,23
Cenizas por 100	0,053	0,13	0,2	0,33	»	0,36	0,65	0,43	0,42

Conclusiones.

1.ª Los resultados analíticos obtenidos para las mieles españolas examinadas oscilan entre los siguientes límites:

	Máximo.	Mínimo.
Densidad a 15° de las disoluciones al 50 por 100.	1,2	1,05
Cantidad de agua por 100 por el procedimiento de desecación a 100°	25,25	16,88
Índice refracción a 20°	1,4972	1,4783
Cenizas por 100	0,65	0,06
Acidez expresada en c. c. de sosa decinormal gastados para neutralizar 100 gramos	86,5	20,5
Substancias nitrogenadas por 100	2,23	0,2
Azúcar reductor por 100	73,5	62,6
Glucosa por 100	39,55	29,9
Levulosa por 100	42,97	33,6
Desviación de las disoluciones al 10 por 100 en el polarímetro de Laurent	— 3° 34′	— 1° 34′
Idem después de la inversión	— 3° 44′	— 2°

2.ª La determinación de la cantidad de agua no es exacta partiendo de las disoluciones al 10 por 100.

Si se emplea el método de determinación por la pérdida de peso no debe adoptarse el procedimiento de desecación a 105°.

En el caso de hacer la desecación al vacío, no debe la temperatura ser superior a 70° y conviene adoptar la disposición que empleamos en su lugar.

3.ª El procedimiento de determinación del agua por el índice de refracción parece ser de resultados tan exactos, por lo menos, como el fundado en la determinación de la densidad.

4.ª La acidez debe expresarse en centímetros cúbicos de lejía alcalina y no en ácido fórmico, como es lo corriente.

5.ª La reacción de las albúminas de Soltsien —consistente en la precipitación por ferrocianuro en líquido acético— resulta negativa para todas las mieles ensayadas.

6.ª Para la determinación del azúcar reductor total es de aconsejar el procedimiento gravimétrico.

7.ª La relación entre la glucosa y la levulosa no es nunca posible establecerla en condiciones de gran exactitud. Aun prescindiendo de los métodos polarimétricos, siempre más inseguros, y adoptando el volumétrico, hemos encontrado, para la suma de estos azúcares, números algo mayores que los obtenidos en la determinación del azúcar reductor total por el método gravimétrico. Cabe de esto deducir que, no indicando gran cosa la relación entre estos azúcares, no compensan los resultados que se obtienen a lo engorroso de las determinaciones.

8.ª La variación de la relación entre los dos azúcares, después de separada la dextrina, no parece tener mucha importancia para el reconocimiento de la adición del jarabe de fécula.

9.ª La reacción de Ley —fundada en la acción de la disolución amoniacal de óxido de plata sobre las disoluciones de miel— no se presenta muy clara en las mieles ensayadas, sobre todo con las muestras procedentes de la Alcarria.

10. La reacción de Fiehe —coloración producida por la acción de la disolución clorhídrica de resorcina sobre los derivados del furfurol— es aplicable a las mieles españolas, siempre que se tenga en cuenta el carácter de persistencia del color durante una hora.

11. La reacción de Browne —coloración roja producida por los derivados del furfurol con el acetato de anilina—, que a primera vista juzgamos muy segura, no puede tomarse muy en cuenta, por haber observado que mieles adicionadas con azúcar invertido daban coloraciones muy débiles.

12. Otras observaciones y deducciones de nuestro trabajo pueden verse en los capítulos correspondientes.

CONTRIBUCIÓN AL CONOCIMIENTO DE LOS DEUTEROMICETOS DE ESPAÑA

POR ROMUALDO GONZÁLEZ FRAGOSO

Las dificultades inherentes al estudio de los hongos microscópicos, la falta de libros suficientes para la determinación en las Bibliotecas y Laboratorios, el escaso espacio que en la enseñanza española ocupa la vasta ciencia de las Criptógamas, y aun el pequeño número de botánicos que en nuestro país existe, han sido y fueron causa de que el conocimiento de nuestra flora micológica en los comienzos del siglo XX estuviese muy por bajo del de la lusitánica, en la cual el número de especies conocidas, con ser inferior en mucho al probable, triplicaba sobradamente al enumerado en la española. Los esfuerzos laudables del profesor Lázaro Ibiza, la constante colaboración, para los míos, de muchos y distinguidos naturalistas, han logrado ya poner casi al igual en número total nuestra flora y la portuguesa, y aun superarla en el conocimiento de grupos ha pocos años casi en absoluto desconocidos en España, como el importantísimo de que nos ocupamos en el presente trabajo. Distamos mucho, sin embargo, del conocimiento verdadero de la flora micológica hispánica, pues pocas en Europa, acaso sólo la de Italia, tendrán la riqueza de la nuestra. La presente contribución es prueba de ello y demostrativa de lo mucho que en nuestro país queda por investigar y estudiar.

De las 127 especies incluídas, 15 son nuevas para la flora mundial; en otras 13 se describen *formas* o *variedades* nuevas, y tres especies, antiguamente descritas, cambian de género. La mayoría de las restantes son nuevas para la micoflora española.

DEUTEROMICETOS

ESFEROPSIDALES

ESFERIOIDEOS

HIALASPOROS

1. **Phyllosticta Caricis** (Fuck.) Sacc., Syll. fung., III, pág. 61.
Ascochyta Caricis Fuck., Symb. Myc., pág. 386.

Pycnidiis hypophyllis in macula fusco cinerea, sporulis hyalinis, cylindraceis 4-6×1,5-2μ.—In foliis languidis *Caricis muricatae,* prope Canencia, in montibus Guadarramæ, leg. C. Vicioso, VI, 1916.—A *Phyllosticta caricicola* (Brun.) Gz. Frag., Var. *Caricis-nitidæ* Gz. Frag. affinis.

La descripción original de esta especie en *Carex muricata* de Vollrade (Alemania) no fija las dimensiones de las espórulas, y sólo la creo idéntica por la similitud de picnidios, mancha, etc. Caso de ser ciertamente igual como parece indicarlo la similitud biológica, no está ciertamente lejana de la variedad descrita por mí en *Carex nitida* de Cataluña (*). Es nueva para nuestra flora.

2. **Phyllosticta Casaresii** Gz. Frag., in «Bol. de la R. Soc. Esp. de Hist. Nat.», 1916, pág. 369, f. 1.

F. *Barbulae* nov.

A typo differt pycnidiis majoribus, usque 300 μ diam., sporulis amplioribus, usque 22×7,5 μ, saepe prope apicem

(*) Gz. Fragoso: «Microm. varios de Esp. y de Cerd.» Madrid, 1916, pág. 48, et in «Intr. al est. de la fl. de micr. de Cat.» Barcelona, 1917, pág. 110.

minute 2-guttulatis, vel intus granuloso-guttulatis.—In foliis-caulibusque emortuis *Barbulae linealis,* in Madrid cult. leg. Doctor A. Casares, I.

Esta forma difiere del tipo particularmente por el mayor diámetro de sus espórulas, que en él sólo alcanzan a 22×5 μ, habiéndose descrito en *Pleuridium subulatum* y *Gymnostomum calcareum.*

He podido observar el comienzo de la germinación de las espórulas de esta *forma.* Se verifica por la emisión de uno o dos filamentos, casi siempre apicales, o casi apicales. Estos filamentos se llenan del protoplasma finamente gutulado, no tardando en tabicarse.

3. **Phyllosticta chondrillina** Gz. Frag., *sp. nov.*

Pycnidiis numerosis, epiphyllis, sparsis vel gregariis, maculis indistinctis, globosis, inmersis, atris, vix papillulatis, demum erumpentibus, 70-110 μ diam., usque 110 μ alt., contextu pseudoparenchymatico, fusco, membranaceo; sporulis numerosis, globosis, subglobosis, vel oblongis, subhyalinis, 1-guttulatis, 4-6,5×4-5 μ.—In foliis emortuis *Chondrillae junceae,* in agro Matritense, prope Museum, leg. J. Cuesta, 8-10, XII, 1916.

No conozco ninguna especie con la que pueda confundirse.

4. **Phyllosticta Cuestae** Gz. Frag., in «Microm. varios de Esp. y Cerd.» Madrid, 1916, pág. 46.

En hojas de *Phlomis Herva-venti,* Real Casa de Campo, Madrid, leg. Cuesta, 22, VII.—Asociada al *Erysiphe Durieui* Lév.

Se describió sobre la misma planta de Vaciamadrid, Madrid.

5. **Phyllosticta Dactylidis** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Pycnidiis sparsis, minutis, usque 120 μ diam., globosis, membranaceis, poro minuto pertuso; sporulis numerosis, ovoideis vel oblongis, obsoletis 2-guttulatis, 3-5 × 2-3 μ,

sporophoris indistinctis.—In foliis *Dactylidis glomeratae* prope Madrid, ubi coll. J. Cuesta, 7, I, 1916.—Socia adest *Sphaerellae Dactylidis* Pass. *form.*

6. **Phyllosticta Hieracii** (Lasch?) Gz. Frag. =? *Depazea Hieracii* Lasch, in Kl. Herb. viv. myc., núm. 872 (1846), et Sacc., Syll. fung., XXII, pág. 868 (nomen nudum).

Maculis amphigenis, circularibus, albescentibus, areola rufescente cinctis, 2-3 mm. diam., pycnidiis innatis, sparsis, paucis, epiphyllis, ostiolo pertuso, contextu olivaceo-fuligineo, membranaceo; sporulis rectis vel curvulis, hyalinis continuis, 4-5 × 1,5 μ.—In foliis vivis *Hieracii pilosellae* prope Cercedilla (Madrid), leg. VI, 1916.

Probablemente el *Depazea Hieracii* Lasch, dado sin descripción, corresponde a esta *Phyllosticta*, pero sólo el estudio de ejemplares originales podría resolver esta duda.

7. **Phyllosticta Macrochloae** Gz. Frag., *sp. n.* ad interim.

Pycnidiis sparsis vel gregariis, erumpentibus, globosis, minutis, 25-60 μ diam., contextu fusco, membranaceo, poro minuto, pertuso; sporulis numerosis, oblongis, 3-4 × 1,5-2 μ, saepe obsoletis 2-guttulatis (1260/1).—In foliis siccis *Macrochloae arenariae*, prope San Rafael (Segovia), leg. 10, VII, 1916.

Es notable esta especie por su pequeñez, tanto más, cuanto que, generalmente, se citan en *Macrochloa* esferioideos del género *Macrophoma*.

8. **Phyllosticta macrothecia** (Thüm.?) Gz. Frag. =? *Phoma macrothecia* Thümen, in Flora, 1876, página 571, et Sacc., Syll. fung., III, pág. 158.

Maculis pallidis insidentibus, orbicularibus vel elongatis, rubro-brunneolis cinctis, pycnidiis numerosis, plerumque hypophyllis, tectis, dein erumpentibus, atris, membranaceis,

globosis, vel oblongis, usque 150 μ in diam., epapillatis; sporulis numerosis, hyalinis, longo-ovoideis, utrinque leniter acutatis, 2-guttulatis, non concatenatis, 10-12 × 3,54 μ sporophoris nullis. In foliis vivis *Veratri albi* prope Saint-Pierre (Cerdaña), 1.600 m. alt., ubi leg. Fr. Sennen, 22, VII, 1916. *A Phoma macrothecia* Thüm., ad folia *Moraeae grandiflorae* descr. probabiliter spectat. A *Phyllosticta melanoplaca* Thüm., et *Phyllosticta albina* Bub. et Kab. diversa.

El *Phoma macrothecia* Thümen (*), descrito sobre hojas de *Moraea grandiflora* del Cabo de Buena Esperanza, parece idéntico morfológicamente. El *Phyllosticta melanoplaca* Thümen (* *), en hojas de *Veratrum album*, es de espórulas mucho más pequeñas. El *Phyllosticta albina* Bubák et Kabat (* * *) es también especie de espórulas a lo sumo de 9 × 2 μ, habiendo sido descrita en *Veratrum Lobelianum*.

Aun cuando la procedencia de esta especie es la Cerdaña francesa, la incluyo en este trabajo, así como otras de dicha región, pues desde el punto de vista botánico, la parte francesa de ella es lógicamente inseparable de la española.

9. **Phyllosticta Trollii** Trail, in Trans. Crypt. Scot., 1889, pág. 43.—Sacc., Syll. fung., x, pág. 125.

En hojas vivas de *Trollius europaeus*, en Le Capcir, Val de Galba, 1.600 m. alt., leg. Hermano Sennen, 11, VII, 1916.

Asociada con la *Ramularia Trollii* (Jacz.) Lindr.

Es nueva para la flora ibérica.

10. **Phomopsis demissa** (Sacc.) Bubák, in Bull. Herb. Boiss., 1906, pág. 473.—*Phoma demissa* Sacc., in Fungi Ven. Ser., v, pág. 201.—*Phomopsis demissa* (Sacc.) Trav., in Pyrenom. de la Fl. it., pág. 234.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 118 (sub *Phoma)* et XXII,

---

(*) Loc. cit.
(* *) THÜMEN: Pilzfl. Sibir., núm. 808; SACC.: Syll. fung., III, pág. 58.
(* * *) In Hedwigia, 1904, pág. 416; SACC.: Syll. fung., XVII, pág. 243.

pág. 904.—Died., die Gatt. Phomopsis (Ann. Myc., 1911, pág. 23).—Trav. e Sp., La fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., Coimbra, 1911, XXV, pág. 123).

Sporulis ovoideis 2-guttulatis, 6-7 × 2,3-2,5 μ, sporophoris 20 × 1 μ, suffultis. In sarmentis siccis *Clematidis Vitalbae* prope Segorbe (Castellón), leg. C. Pau, I, 1916.—St. pycn. *Diaporthes demissae* Sacc.

Es nueva para la flora española, habiendo sido citada en la portuguesa por P. A. Saccardo (*).

11. **Phomopsis Dulcamarae** (Nits.) Trav., Pyren. de la Fl. ital., pág. 247.—*Phoma Dulcamarae* (Nits.) Sacc., nec Thümen, Syll. fung., III, pág. 127.—Died., Die Gatt. Phomopsis (Ann. Myc., 1911, pág. 23).—Trav. e Sp., La fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., Coimbra, 1910, vol. XXV, pág. 123).

Sporulis fusoideis 8-10 × 2 μ. In caulibus ramulisque siccis *Solani Dulcamarae* prope Cercedilla (Madrid), leg. VI, 1916.—St. pycn. *Diaporthes Dulcamarae* Nits.

Es nueva para la flora española, habiendo sido citada en la portuguesa por Winter (**) y P. A. Saccardo (***).

12. **Phomopsis occidentalis** (Sacc.) Trav., Pyrenom. de la Fl. it., pág. 259.—*Phoma occidentalis* Sacc., Syll. fung., III, pág. 66.

En ramas y espinas secas de *Gleditschia triacanthus*, Madrid, sitio llamado La Bombilla, leg. V, 1914.—Es facies picnidica del *Diaporthe occidentalis* Sacc. et Speg.

Le encontré en unión del *Diplodia Gleditschiae* Pass. Es especie nueva para la flora ibérica.

(*) SACCARDO (P. A.): Florula mycol. lusit. etc. («Bol. Soc. Brot»., Coimbra, 1893, vol. XI).

(**) WINTER (G.): Contr. ad fl. myc. lusit. Cent. V («Bol. da Soc. Brot»., 1883, vol. II).

(***) SACCARDO (P. A.): Fl. myc. lus. (loc. cit.).

13. **Phoma bupleiricola** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Pycnidiis sparsis, epidermide innatis, globoso-depressis, atris, minutis, usque 120 μ in diam., contextu membranaceo, atro-fuligineo, poro minuto pertuso; sporulis copiosis, oblongis utrinque obtusiusculis, 5,6 × 1,2-1,5 μ, hyalinis, 2-guttulatis, sporophoris indistinctis. In caulibus siccis *Bupleuri fruticescentis*, prope Nules (Castellón) leg. Prof. Beltrán, IX, 1915.—Socia *Coniothyrium Montagnei* Cast.

Por las dimensiones y formas de las espórulas se aproxima a el *Phoma longissima* (Pers.) West., difiriendo mucho de él por la distribución de los picnidios.

14. **Phoma dulcamarina** Sacc., in Syll. fung., III, pág. 127. *Phoma Dulcamarae* Thümen, in Contr. ad fl. myc. lus. Cent., III, Mem. Inst. de Coimbra, XVIII, 1880, núm. 569.—Nec *Phoma Dulcamarae* (Nits.) Sacc.= *Phomopsis dulcamarae* (Sacc.) Trav. e Sp., loc. cit., pág. 121.

Sporulis ellipticis, 1-guttulatis, 3-3,5 × 2 μ. In ramulis siccis *Solani Dulcamarae* prope Cercedilla (Madrid), leg. VI, 1916.

Descrita en la flora portuguesa por Thümen, esta especie se cita ahora por vez primera en la española.

15. **Phoma gallicola** Trotter, in Atti del R. Istit. Veneto di Sc. Lett. ed Arti, LIX, 1900, pág. 721.—Sacc., Syll. fung., XVI, pág. 874.

En agallas secas de *Cynips Kollarii* Hartig, sobre ramas de *Quercus Tozza*, Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolívar, 9, I, 1916.

Descrita sobre agallas de *Cynips Stephanii* en *Quercus pubescens* por el profesor Alex. Trotter, esta especie es nueva para la flora de la Península, y por vez primera se cita sobre la matriz mencionada.

16. **Phoma herbarum** West.—Sacc., Syll. fung., III, página 133.

En tallos secos de *Siderites glacialis* Boiss. Peña de San Francisco, Sierra Nevada, leg. profesor Beltrán, VII, 1913,

En tallos secos de *Cephalaria leucantha*, Calatayud (Zaragoza), leg. B. Vicioso, 1914.

La especie está repetidamente citada en nuestra flora, pero por vez primera se encontró en las plantas dichas.

17. **Phoma lepidiicola** Hollós, in Ann. Mus. Nat. Hung., V, 1907, pág. 457.—Sacc., Syll. fung., XXII, página 870.

En tallos secos de *Lepidium subulatum*, Calatayud (Zaragoza), leg. B. Vicioso, 1914.—Asociada al *Pleospora herbarum* (Pers.) Rabh.

Es nueva para la flora ibérica, y, descrita sobre *Lepidium crassifolium*, cítase por vez primera sobre *L. subulatum*.

18. **Phoma lusitanica** Thümen, in Contr. ad. fl. myc. lus., Cent., II, Mem. Inst. de Coimbra, XXVII, 1879, número 335.—Sacc., Syll. fung. III, pág. 124.—Trav. e Sp., La fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., XXV, 1910, pág. 122.)

Sporulis 4-5 × 2 μ.—In caulibus siccis *Centaureae asperae* (matrix nova) prope Calatayud (Zaragoza), leg. B. Vicioso, 1914.

Descrita en la flora lusitánica sobre *Centaurea sempervirens*, cítase por vez primera en la española.

19. **Phoma melaena** (Fr.) DR. et Mont., Expl. de l'Alg. *Sphaeria melaena* Fries, Syst. Myc., II, pág. 431, p. p. Sacc., Syll. fung., III, pág. 135.—Trav. e Sp., La fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot. XXV, 1910, pág. 122.)

F. *Silenes* Sacc., loc. cit.

Sporulis hyalinis, 5-6 × 2,5-3 μ, eguttulatis.—In caulibus

siccis *Silenes Otites*, prope Calatayud (Zaragoza), leg. B. Vicioso, 1914.

Nueva para nuestra flora, está citada en la portuguesa por P. A. Saccardo.

20. **Phoma oleracea** Sacc., in Mich., I, pag. 91.—Syll. fung., III, pág. 135.

F. *Antirrhini-litigiosi* nov.

Pycnidiis primum tectis, demum erumpentibus, globosis, 90-150 μ diam., atris; sporulis hyalinis, aliquiis obsoletis 2-guttulatis, 6-7 × 1,5-2 μ.—In capsulis caulibusque siccis *Antirrhini litigiosi* Pau, prope Calatayud (Zaragoza), leg. B. Vicioso, 1914.—A. Var. *Antirrhini* Sacc., *Phomae oleraceae* Sacc., affinis, differt sporulis longioribus.

La especie es también nueva para la flora ibérica.

21. **Phoma Opuli** Thümen, in Contr. ad fl. myc. lusit. Cent., III, Mem. Inst. Coimbra, XXVIII, 1880, número 564.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 87.—Trav. e Sp., La fl. mic. del Pot. (Bol. de Soc. Brot., 1910, pág. 122.)

En ramillas secas de *Viburnum Opulus*, Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolívar, 6, IX.—Asociada al *Pleospora Clematidis* Fuck., f. *Viburni* Feltg.

Descrita sobre la misma planta de Lisboa, esta especie es nueva para la flora española.

22. **Phoma phacidioides** Sacc., Mich., II, pág. 273.—Syll. fung., III, pág. 106.

En hojas de *Buxus sempervirens*, Palazuelos (Guadalajara), leg. profesor L. Crespi, 12, VII.

Es nueva para la flora ibérica.

23. **Phoma rimosa** West., Not., III, pág. 13.—Kickx., Fl. crypt. de Flandes, I, pág. 436.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 165.

Pycnidiis minutis, subtectis, plagulas ovales formantibus, vel maculicolis; sporulis cylindraceis, rectis vel curvulis, utrinque subacutis, hyalinis, continuis, vel obsoletissime guttulatis, 10-12 × 2 μ.—In foliis vaginisque siccis *Arundinis Donacis,* prope Madrid, leg. J. Cuesta, 9, I, 1916.

24. **Phoma samararum** Desm., Crypt. de Fr., II, número 148.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 153.—Trav. e Sp., La fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., XXV, Coimbra, 1910, pág. 122.)

En sámaras caídas y secas de *Fraxinus,* Escorial bajo (Madrid), leg. C. Bolívar, 2, IV, 1916.

Especie nueva para la flora española, está citada en la portuguesa por Thümen (*).

25. **Phoma Stemphyllii** Gz. Frag. *sp. nov.*

Pycnidiis numerosissimis, sparsis, vel dense gregariis, base inmersa, globosis vel oblongis, depressis, membranaceis, ochraceis, usque 120 × 60 μ, vel usque 90 μ in diam., poro circular vel ellipsoideo regulariter pertuso, usque 24 μ diam., sporulis numerosis, in cirrhus albidus exilientes, hyalinis, oblongis, vel ellipsoideis, utrinque rotundatis, 5-6,6 × 3-3,3 μ, plerumque minute 2-guttulatis.—In cultivo *Stemphyllium anomalum,* in agaro, leg. Dr. A. Casares, VI, 1917. St. pycn. *Stemphyllii anomali* Gz. Frag.

Al describir el *Stemphyllium anomalum* (* *), todos los intentos de cultivo hechos por mi colega el Dr. Casares, fueron inútiles para esta especie. Posteriormente logró obtener varios, y en uno de ellos, desde luego *puro,* se desarrollaron abundantemente los picnidios que acabamos de describir, y

---

(*) THÜMEN (J. von): Contr. ad. fl. myc. his. Cent. I «Jorn. de Sc.», Lisboa, 1878).

(* *) GONZÁLEZ FRAGOSO (R.): Dos mohos nuevos, in «Bol R. Soc. Esp. de Hist. Nat.», 1917, págs. 262-263, f. 2.ª

que hay derecho a considerar como facies unida al moho sobre el cual se desarrollaron.

26. **Macrophoma Solierii** (Mont.) Berl. et Vogl., Add. Syll., núm. 962, in Atti Soc. Veneto Trentina, 1886, pág. 190, t. III, f. XIX, et in Sacc., Syll. fung., X, pág. 262.—*Ascospora Solierii* Mont., Syll., num. 1.001.—*Phoma Solierii* (Mont.) Sacc., in Mich., I, pág. 525; Syll. fung., III., pág. 161.

En escapos secos de *Asphodelus fistulosus*, Toledo, 4, II, 1917, leg. J. Cuesta, y en igual planta Palazuelos (Guadalajara), leg. profesor L. Crespi, 1, VII.

Esta especie la he citado ya en *Asphodelus cerasiferus*, de Segorbe (Castellón), recolectado por D. Carlos Pau.

27. **Cicinnobulus Artemisiae** Vogl., in Ann. R. Ac. Agric. Torino, XLVIII, 1905, pág. 428, in Atti R. Ac. Sc. Torino, XLIII, 1907-1908, pág. 247.—Sacc., Syll. fung., XXII, pág. 928.

Pycnidiis oblongis, rariis subsphaeroideis, 70-80 μ, sporulis ellipsoideis, 4-6,5 × 2,2-3 μ.—In *Oidio erysiphoides* ad folia *Alchemilla vulgaris* f., prope Le Cambredase (Cerdaña), 1.700 m. alt., leg. Fr. Sennen, 3, VIII, 1916.

Esta especie sólo se hallaba citada en Italia sobre el mismo *Oidium* en hojas de *Alchemilla*. La forma que ahora damos se diferencia apenas del tipo descrito por Voglino.

28. **Asteroma reticulatum** (DC.) Chev., Fl. gen. des env. de París, I, pág. 447.—*Sphaeria reticulata* DC., Fl. franc., VI, pág. 138, etc.—Sacc., Syll. fung., III, página 214.

Var. *Eryngii* Desm.—Sacc., loc. cit.

En hojas y pedicelos medio secos de *Eryngium glaciale*, Barranco de San Juan, Sierra Nevada, leg. Prof. Beltrán, VII, 1913.

Espórulas no vistas. Concuerda en todos los caracteres con la descripción de la especie. Es nueva para la flora ibérica, y la matriz nueva también para ella.

29. **Asteroma graminis** West., Exs., núm. 1.051; Kirckx., Fl. crypt. de Flandes, I, pág. 387.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 215.

En hojas y vainas secas de *Macrochloa arenariae*, San Rafael (Segovia), leg. VII, 1916.—Asociada con la *Sphaerella graminis* Sacc., y otras especies.

Es facies picnídica, según Saccardo y Trotter, de la mencionada *Sphaerella*, y en realidad estos picnidios parecen más bien peritecas jóvenes en formación.

Es nueva para la flora ibérica.

30. **Vermicularia Liliacearum** West., in Fl. Bat. fung., II, pág. 113.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 233.

En hojas y tallos de *Aphyllanthes monspeliensis*, Sierra de Vicort, leg. C. Vicioso, 25, V, 1906. En hojas secas de *Iris* sp., Calatayud (Zaragoza), leg. B. Vicioso, 1914.

He citado ya la especie en otras ocasiones sobre otras plantas, siendo la primera vez que se encuentra sobre *Aphyllanthes monspeliensis*.

31. **Aposphaeria fibricola** (Berk.) Sacc., Syll. fung., III, pág. 176.—*Phoma fibricola* Berk., in Ann. Nat. Hist., núm. 739.

En ramillas de *Populus alba*, La Poveda (Madrid), leg. V, 1914.

La encontré muy escasa. Es nueva para la flora de la Península.

32. **Placosphaerina myriospora** Maire, Champ. Nord-Africains nouv. on peu connus (Bull. de la Soc. d'Hist. Nat. du N. d'Ar., VIII, pág. 171).—*Stago-*

nospora myriospora Pat., in Expl. scient. du Maroc, Bot., fasc. I, pág. 151.

En hojas secas de *Andropogon hirtus*, Pedroso de la Sierra (Sevilla), III, 1914!

Facies picnídica del *Phyllachora Fragosoana* Maire; hay que buscarla en las hojas secas del año anterior, cuando las más jóvenes, aún verdes, presentan la facies ascospórica, en primavera.

FEÓSPOROS

33. **Coniothyrium concentricum** (Desm.) Sacc., in Mich., I, pág. 204, et Syll. fung., III, pág. 317.—*Phoma concentrica* Desm., in Ann. Sc. Nat., XIII, 1840, pág. 189. Trav. e Sp., loc. cit., pág. 128.

Var. *Agaves* Sacc., loc. cit.

En hojas secas y medio podridas de *Agave americana*, Segorbe (Castellón), leg. C. Pau et B. Vicioso, I, 1916.

La especie está ya citada en España, pero no la variedad, que sólo fué mencionada en Portugal por V. d'Almeida. Es muy semejante al *Coniothyrium Agaves* (Mont.) Sacc. citado, en Sevilla.

Var. *Adenocarpi* nov.

Pycnidiis numerosis, superficialibus, globoso-depressis, subastomis, contextu fuligineo, pseudo-parenchymatico, sporulis numerosissimis, globosis vel globoso-ovoideis, initio subhyalinis, demum flavidis, tandem fuligineis, plerumque 1-guttulatis, 4-5 × 3,5-5 μ, rariis 6 × 5 μ. In caulibus ramulisque emortuis *Adenocarpi conmutati* prope Béjar (Salamanca), Sierra del Castañar, ubi leg. J. Cogolludo, VIII, 1914.

Es verdaderamente notable la presencia de esta especie, hasta ahora sólo señalada, que yo sepa, en monocotiledóneas, sobre el *Adenocarpus conmutatus* Guss. Los ejemplares que existen en el Herbario micológico del Museo Nacional

de Ciencias Naturales, sobre *Yucca gloriosa*, de los jardines públicos de Madrid, son, puede decirse, idénticos morfológicamente, tratándose en realidad de una variedad sólo distinguible biológicamente.

En *Adenocarpus hispanicus*, del Guadarrama, he encontrado el *Coniothyrium olivaceum* Bon., f. *hispanica* Gz. Frag., de espórulas muy obscuras, de 8-10 × 7-8 μ, contenidas en picnidios también mayores.

34. **Coniothyrium fuscidulum** Sacc., in Mich., I, pág. 205, et in Syll. fung., III, pág. 307.

En tallos secos de *Sambucus*, Calatayud (Zaragoza), leg. B. Vicioso, 1914.

Nueva para la flora ibérica, parece ser, según Saccardo, facies picnídica del *Melanomma fuscidulum* Sacc., con el cual suele encontrarse asociado, aun cuando no lo estaba en los ejemplares estudiados por mí.

35. **Coniothyrium insitivum** Sacc., in Mich., I, pág. 206, et Syll. fung., III, pág. 306.—Trav. e Sp., La fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., XXV, 1910, pág. 128).

En ramas secas de *Berberis hispanica*, El Puerto (Aragón), leg. Fr. Sennen (Pl. d'Esp. exs., núm. 848), 10-31, VII, 1909.

Citada ya en diversas localidades de la Península, es la primera vez que se encuentra sobre *Berberis hispanica* Boiss.

36. **Coniothyrium Lycii** Brun., in Sphaerops. nouv. (Bull. Soc. bot. de France, 1893, pág. 223, et Sacc., Syll. fung., XI, pág. 515.

En tallos secos de *Lycium barbarum*, Calatayud (Zaragoza), leg. B. Vicioso, 1914, y en ramas de la misma, La Poveda (Madrid), leg. V, 1914!

Es especie nueva para la flora ibérica. Es fácil de confundir con el *Coniothyrium insitivum* Bon., al cual es muy afine.

37. **Coniothyrium Montagnei** Cast., in Mont. Ann. Sc. nat., 1849, II, pág. 304, et Sacc., Syll. fung., x, pág. 262.

Pycnidiis minutis, 50-100 μ diam.; sporulis globosis, hyalinis vel griseis, 6-8 μ, rariis usque 10 μ, membrana crassiuscula.—In caulibus siccis *Bupleuri fruticescentis,* prope Nules (Castellón), leg. Prof. Beltrán, IX, 1915.

La he citado recientemente sobre *Eleagnus gongorica* Fischer, del Jardín Botánico de Madrid.

38. **Coniothyrium olivaceum** Bon., in Fuck. Symb. Myc., pág. 377; Sacc., Myc. Ven., pág. 191; Mich., I, pág. 205, et Syll. fung., III, pág. 305.

F. *hispanica* Gz. Frag., in Contr. a la fl. mic. del Guad. Deuterom., 1914, pág. 16.

Sporulis olivaceis, 7-10 × 5-8 μ, saepe-guttulatis. In ramulis siccis *Sarothamni* sp., prope Robledo de Chavela (Madrid), leg. C. Vicioso et A. Planas, 22, x, 1916.

Descrita en la flora española en *Lonicera* y *Adenocarpus,* esta *forma* se distingue bien de la var. *Sarothamni* Sacc., que tiene espórulas que no pasan de 5-6 × 3 μ, y que citamos a continuación.

Var. *Sarothamni* Sacc., loc. cit.

En ramillas secas de *Sarothamnus* sp., La Alcazaba (Sierra Nevada), leg. C. Pau, comm. XI, 1913.

Esta variedad no estaba citada en la Península, que yo sepa; pero recientemente la he encontrado en *Sarothamnus scoparius,* del Jardín Botánico de Madrid.

F. *Retamae* nov.

Pycnidiis usque 300 μ diam.; sporulis olivaceis, 6-8 × 4-7 μ. In ramulis emortuis *Retamae sphaerocarpae* Boiss.,

prope Madrid, loco dicto Puerta de Hierro, leg. C. Vicioso, 4, II, 1917.

39. **Coniothyrium Tamariscis** Oud., Contr. a la fl. myc. des Pays-Bas, XVII, pág. 97, figs. 113-114. Sacc., Syll. fung., XVI, pág. 909.

Sporulis primum hyalinis, dein olivaceis, ovoideis vel oblongis, 3,5-7 × 2,5-3,5 μ, saepe 2-guttulatis. In ramis tenellis *Tamariscis gallicae*, prope Vaciamadrid (Madrid), leg. C. Bolívar, 1, VI, 1916.

Esta especie, que no estaba incluída en la Flora de la Península, y que cité provisionalmente en otra ocasión, no debe confundirse con el *Coniothyrium Henningsii* (P. Henn.) Gz. Frag., que, sobre el mismo *Tamarix gallica*, recolectó el profesor Caballero en el Jardín Botánico de Madrid.

40. **Chaetomella atra** Fuck., in Symb. Myc., pág. 402. Sacc., Syll. fung., III, pág. 321.

En vainas secas de *Phragmites communis*, Sevilla, leg. 24, II, 1913. En hojas y vainas secas de *Agrostis* sp., San Vicente de la Barquera (Santander), leg. C. Bolívar, VIII, 1915. En vainas y hojas secas de *Phalaris* sp., Castelldefels (Barcelona), leg. Hno. Sennen 9, 6, 1917 (asociada con la *Leptosphaeria pachyteca* Hariot et Brun.). En hojas y tallos medio secos de *Brachypodium mucronatum*, cerca de Lladoner en Vallirana (Cataluña), leg. Hno. Sennen 2, VII, 1917. En hojas y tallos secos de *Melica glauca*, igual localidad, recolector y fecha que la anterior. En hojas, vainas y tallos secos, o medio secos de *Agrostis alba* var. *convoluta* Senn., Llivia (Gerona), 1.250 m. alt., leg. Hno. Sennen, 14, VIII.

También fué recolectado por el sabio y activísimo botánico Hno. Sennen en Targassone (Cerdaña), a 1.600 m. de altura sobre *Trisetum flavescens*.

Esta especie se encuentra citada ya en Portugal, y por mí en España repetidas veces, siendo los presentes datos nuevos de localidades y plantas sobre que vive.

FEODÍDIMOS

41. **Diplodia Gleditschiae** Pass. Sacc., Syll. fung., II, página 310 et III, pág. 335.

En ramillas secas de *Gleditschia triacanthus*, Madrid, sitio llamado La Bombilla, leg. V, 1914!. Facies picnídica del *Cucurbitaria Gleditschiae* Ces. et De Not.—Asociada al *Phomopsis occidentalis* (Sacc.) Trav.

Esta especie la encontré recientemente sobre la misma planta del Jardín Botánico de Madrid.

42. **Diplodia melaena** Lév., in Ann. Sc. Nat., 1846, página 292. Sacc., Syll. fung., III, 349.

En ramas secas de *Ulmus campestris*, Madrid, sitio llamado La Bombilla, V, 1914!. Facies picnídica de *Cucurbitaria naucosa* (Fr.) Fuckel, según este autor.

La he citado ya de la carretera de Navacerrada.

43. **Microdiplodia brachyspora** (Sacc. ?) nov. nom.—*Diplodia brachyspora* Sacc., in Mich., II, pág. 106, et in Syll. fung., III, pág. 329.

Sporulis ovatis, fusco-cinnamomeis, junioribus subhyalinis, 7-9 × 2-3,5 μ, rariis amplioribus, usque 9 × 4 μ.—In caulibus ramulisque siccis *Berberis vulgaris*, prope Puentelarrás (Castilla), leg. Fr. Elías, V, 1906 (Fr. Senen, Plantes d'Esp. exs. núm. 1049).—Socia *Cucurbitaria Berberidis* (Pers.) Gray, et Hyphales communis.

Es muy dudoso que esta especie sea idéntica a la descrita por el ilustre P. A. Saccardo sobre *Berberis vulgaris* y *B. buxifolia* de Francia, pues las dimensiones que fija son de 9 = 9μ. Pudiera, sin embargo, haber errata en estas dimensiones.

HIALODÍDIMOS

44. **Diplodina Bolivarii** Gr. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Pycnidiis numerosis, sparsis vel gregariis, primum epidermide tectis, demum erumpentibus, atris, globosis vel oblongis, usque 200×120 μ, depressis, ostiolo minuto, pertuso, contextu pseudoparenchymatico, atro-fuligineo; sporulis numerosis, oblongo-cylindraceis vel oblongis, utrinque rotundatis, hyalinis, minutissimis, 4-5×1,5-2 μ, continuis, vel obsoletis 1-septatis (Obj. $^1/_{12}$ Leitz, Oc. comp. 12 Zeiss), loculis saepe obsoletissime guttulatis.—In caulibus siccis *Dahliae variabilis* cult. in Cercedilla (Madrid) ubi colleg. C. Bolivar, cui dicata species, VIII, 1916.—Cum *Diplodina Dahliae* v. Hollós non comparandum.

La *Diplodina Dahliae* v. Hollós (*) tiene espórulas de 10-12×2,5-3 μ, es decir, de dobles dimensiones que la que acabamos de describir.

45. **Diplodina vincicola** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Pycnidiis sparsis, sine macula, subcutaneis, dein erumpentibus, atris, minutis, globuloso-depressis, contextu fuligineo, distincte celluloso, ostiolo minuto, papillulato; sporulis numerosissimis, ovoideis, oblongis, vel oblongo-ellipsoideis, hyalinis vel subhyalinis, 1-septatis, non vel vix constrictis, loculis saepe inaequalibus, eguttulatis, 6-8,5×3-4 μ, sporophoris indistinctis.—In caulibus siccis *Vincae minoribus*, in Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolivar, VIII, 1916.

No conozco especie alguna sobre *Vinca* con la que pueda confundirse.

46. **Ascochyta graminicola** Sacc., in Mich. I, pág. 127, et Syll. fung., III, pág. 407.—Trav. e Sp., La fl.

(*) In Ann. Mus. Nat. Hung., IV, 1906, pág. 343, et Sacc., Syll. fung., XXII, pág. 1042.

mic. del Port. (Bol. da Soc. Broteriana, Coimbra, 1910, XXV, pág. 130).

In culmis foliisque emortuis *Macrochloae arenariae* prope San Rafael (Segovia), leg. 10, VII, 1916.—Socia fungi var.

Pycnidiis gregariis usque 160 μ, diam., sporulis ovato-fusoideis 10-12 × 3,5-4 μ, 1-septatis, eguttulatis.—In foliis languidis *Cynodontis Dactylidis* prope Sevilla, leg., III, 1917.

Esta especie está repetidas veces citada por mí, de nuestra flora, pero es la primera vez que se menciona parasitando las dos gramíneas citadas.

Var. *aciliolata* D'Alm. et Cam., in Rev. Agron., 1903, núm. 3, pág. 92, t. X, f. 3-4.—Sacc., Syll. fung., XVIII, página 327.

Sporulis majoribus, usque 21 × 7.—In foliis *Avenae filifoliae* var. *scabrae* Wk., prope Segorbe (Castellón), leg. C. Pau, 26, V, 1913, C. Vicioso, comm.

Variedad descrita de la flora lusitánica, pero que no estaba citada de la española, ni lo había sido en *Avena*, sino tan sólo en *Lolium* y *Festuca*.

47. **Ascochyta Lathyri** Trail, in Scot. Nat., 1887, et Grev., XV, pág. 109.—Sacc., Syll. fung., X, pág. 303.

Maculis centro albescentis, margine rubro, pycnidiis membranaceis, flavido-fuscidulis, poro minuto pertuso; sporulis hyalinis, cylindraceis, utrinque obtusis, 1-septatis, 8-10 × 2,5-3 μ.—In foliis vivis vel languidis *Lathyri annui*, prope Lladoner, Plana de Begás (Cataluña), leg. Fr. Sennen, 1, VII.

Descrita en *Lathyrus silvestris* de Escocia, esta especie es nueva para la flora ibérica, y creo que por vez primera se encuentra parasitando el *Lathyrus annuus*.

48. **Ascochyta nebulosa** S. et B., in Sacc., Myc. Sibir., pág. 22, f. 28, et Syll. fung., X, pág. 305.

F. *foliicola* nov.

A typo differt pycnidiis foliicolis, globoso lenticularis, usque 120 μ diam., contextu membranaceo, poro pertuso, sparsis vel gregariis, in maculis primum ochraceis demum cinerescentibus, usque 5 mm. diam.; sporulis oblongis, ovoideis, vel ellipsoideis, utrinque rotundatis, 1-septatis, constrictis, loculis inaequalibus, primum hyalinis, guttulatis, vel pallidissime flaveolis, 14-18 × 4,5-6 μ.—In foliis *Chenopodii* sp. prope Madrid, Cerro-Negro, leg. J. Cogolludo, 9, v, 1915.

El tipo fué descrito en tallos de *Chenopodium* sp., de Siberia.

49. **Ascochyta Pisi** Lib., exs., núm. 12.—*Sphaeria (Depazea) concava* Berk., Ann. Nat. Hist., núm. 194, t. XI, f. 3.—*Zythia rabiei* Pass.—*Septoria leguminis* β, *Pisi* Kickx.—*Ascospora Pisi* Fuck., etc.,—Sacc., Syll. fung., III, pág. 397.

En legumbres de *Pisum sativum,* Madrid, 18, v, 1916.

Señalada en el Centro, Este y Sur de España, por el profesor Lázaro Ibiza, esta especie, que es muy perjudicial, produce la llamada *rabia de los garbanzales, rabia de las legumbres,* atacando no sólo a estas últimas, sino también a las hojas y tallos, y ocasionando no escasa pérdida en las cosechas.

FRAGMÓSPOROS

50. **Hendersonia culmicola** Sacc., in Mich., 1, pág. 210, Syll. fung., III, pág. 437.—*H. subseriata* Sacc., Fung. Venet., Serie V, pág. 207, nec Desm.

Var. *catalaunica* nov.

Sporulis cylindraceis vel ellipsoideis, utrinque rotundatis, 3-septatis, 28-32 × 8-11 μ, amoene flavidis.—A var. *minor* Sacc., differt sporulis amplioribus.—In culmis vagi-

nisque *Brachypodii Wilsonii* Sennen, prope Vallirana (Cataluña), leg. Fr. Sennen, 2, VII.—Socia *Phoma* sp., obsoletis non determinandum.

La especie no estaba citada en la Península.

ESCOLECÓSPOROS

51. **Septoria Andryalae** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Pycnidiis numerosis, sparsis vel gregariis, hypophyllis vel epiphyllis, inmersis, dein erumpentibus, atris, irregularibus, rariis subglobosis, plerumque 210-250 μ diam., 160 μ alt., parietis crassiusculis, irregularibus, base semper in mesophyllo inmersa, contextu indistincte parenchymatico, ostiolo circular vel irregulariter pertuso; sporulis hyalinis, rectis, curvulis vel flexuosis, 1-3-septatis, rariis 5-septatis, 40-60 × 1,5-2,5 μ, rariis usque 70 μ long.; sporophoris brevissimis, obsoletis.—In foliis emortuis *Andryalae Ragusinae* var. *minoris*, prope Madrid, leg., J. Cogolludo, V, 1915. An potius ad gen. *Phleospora* spectat.

Es singular la forma irregular de los picnidios de esta especie, cuya base aparece siempre profundamente inmergida, y cuyo ostiolo se abre en ocasiones amplia e irregularmente, caracteres que la aproximan al género *Phleospora*.

52. **Septoria Bupleuri** Desm., 17 Nob., 1849, pág. 20, Exs. núm. 1317.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 529.

Sporulis plerumque rectis, 3-septatis, loculis saepe guttulatis, 30-50 × 1 μ.—In foliis bracteisque *Bupleuri semicompositi* L. = *B. opaci* Lge., Sierra de Vicort, Calatayud (Zaragoza), leg. C. Vicioso, 12, VII, 1908.

Nueva para la flora española, está citada en la lusitánica por Thümen y el P. Torrend.

53. **Septoria caricina** Brun., Misc. myc., II, pág. 38. Sacc., Syll. fung., XI, pág. 546.

Sporulis curvulis, pluriguttulatis, 28-32 × 1,5 μ. In foliis siccis *Caricis glaucae*, prope Vallirana (Cataluña), leg. Fr. Sennen, 2, VII.

Esta especie la he citado recientemente en *Carex longiseta*, de Barcelona (*), no habiéndolo sido anteriormente de la Península.

(*) GONZÁLEZ FRAGOSO (R.): *Intr. al est. de la flor. de microm. de Cataluña.* Barcelona, 1917, pág. 134.

(Continuará.)

OXIDACIONES CATALÍTICAS

POR JOSÉ PUYAL GIL

En una Nota titulada *Transporte del oxígeno por el tetróxido de osmio y activación de la disolución de clorato*, que data de 1912 (Comunicación del Laboratorio de Química Inorgánica de la Escuela Técnica de Berlín), indicaba el profesor Hofmann los efectos generales de ciertas oxidaciones catalíticas, pero sin precisar cosa alguna, fuera de los efectos generales, ni siquiera decir el modo de actuar el oxígeno sobre las diferentes funciones orgánicas, ni menos relatar la manera y forma de llevar a término las transformaciones dichas. Como quiera que esta clase de oxidaciones catalíticas tiene gran interés, en cuanto que pueden efectuarse a voluntad en medio neutro o en medio ácido y son, además, cómodas y económicas, traté de averiguar y descubrir las mejores condiciones de su realización, los productos resultantes y el rendimiento, y me propuse, al mismo tiempo, comparar los efectos que pudiera obtener con los logrados empleando otros métodos de oxidación.

Adopté por manantial de oxígeno el clorato de sodio, prefiriéndolo al de potasio en razón de su mayor solubilidad en el agua, y comencé los experimentos por oxidar la función etilénica, y esto por dos razones: es la primera el no haber hablado de ella Hofmann en su citada Nota, y la segunda, el interés que reviste, desde el punto de vista práctico, puesto que no existe oxidante alguno que, en medio completamente neutro, sea capaz de oxidar, de una manera

gradual, la función etilénica. Además, los resultados que obtuviera, en el caso de ser satisfactorios, podían ser buen auxiliar para establecer la constitución de ciertos ácidos resínicos, a cuyo interesante asunto se encaminan las investigaciones del Dr. Madinaveitia, que ha dirigido las mías con sumo acierto.

Fué el ácido oleico el primer cuerpo que pude oxidar catalíticamente con resultados bastante satisfactorios, para lo cual me ha sido preciso efectuar una serie de operaciones, que pudieran decirse preliminares, a saber:

1.ª Obtención del ácido oleico, partiendo del aceite de oliva.

2.ª Preparación de la disolución decinormal de nitrato de plata.

3.ª Preparación de la disolución normal de sosa caústica.

4.ª Preparación de la disolución de ácido ósmico: un decígramo en 10 c. c. de agua.

Oxidación del ácido oleico por el permanganato de potasio.—Con el fin de establecer las comparaciones de que antes se habló entre los diferentes métodos de oxidación, oxidé primero el ácido oleico empleando el permanganato de potasio, con objeto de llegar al ácido dioxiesteárico. Se neutralizaron 15 gr. de ácido oleico con la disolución normal de sosa, y sobre el oleato formado, disuelto y enfriado con hielo, se dejaba caer gota a gota una disolución de permanganato que contenía 8,4 gr. de esta sal. Las cantidades corresponden a la ecuación

$$3CH_3 - (CH_2)_7\,CH = CH(CH_2)_7 - CO\,.\,ONa + \\ + 2KMnO_4 + 4H_2O = 2KOH + 2MnO_2 + 2CH_3 - \\ - (CH_2)_7 - CHOH - CHOH - (CH_2)_7 - CO\,.\,ONa.$$

Luego de agregado todo el permanganato se dejó reaccionar durante toda una noche, y al día siguiente se aciduló el líquido filtrado con ácido clorhídrico, llegando hasta la total

precipitación del ácido. Desecado el precipitado, se cristalizó varias veces en alcohol, hasta lograr un producto de punto de fusión fijo e invariable a 129°, que corresponde al ácido dioxiesteárico. No reacciona con el cloruro férrico ni con el sulfato cúprico, como lo hacen los dioxiácidos en α; de donde se infiere que se trata del ácido dioxiesteárico 9-10. El rendimiento es de 6,4 gr. en este ensayo.

Oxidación del ácido oleico por el clorato de sodio. Catalizador, el ácido ósmico.—A 5 gr. de ácido oleico, neutralizados con sosa, agregada luego la proporción de clorato de sodio necesaria para que solamente la función etilénica se convierta en glicol, se añadieron 0,5 c. c. de la disolución de ácido ósmico, y con agua se diluyó hasta tener 200 c. c. de líquido, el cual, colocado que fué en un frasco de tapón esmerilado, se dejó en reposo a la temperatura ambiente.

Determinando con la disolución valorada de nitrato de plata el cloruro de sodio formado, se apreciaba cada día la cantidad de clorato de sodio gastado y se seguía la marcha de la operación. Al cabo de cinco días todo el clorato se había transformado en cloruro. Se hirvió el líquido para expulsar el ácido ósmico, se aciduló y precipitó totalmente con ácido clorhídrico, y el precipitado, recogido sobre un filtro, secado y cristalizado repetidas veces en alcohol, hasta lograr punto de fusión fijo, resultó un cuerpo sólido que fundía, como el del experimento anterior, a 129° C. Rendimiento: 2,8 gr.

Repetida la oxidación del ácido oleico en las mismas condiciones que la anterior, variando sólo la temperatura, en cuanto se operaba en la estufa y a 80° C., el resultado fué el mismo, y sólo cambiaba la velocidad de la reacción, mayor en este caso, por cuanto llegaba a su término en ocho horas, con un rendimiento de 2,7 gr.

Oxidación del ácido oleico por el clorato de sodio. Catalizador, el ácido ósmico, operando en disolución acética.—Con objeto de indagar la marcha de estas oxidaciones catalíticas

en medio ácido, se practicó la siguiente prueba: 5 gr. de ácido oleico fueron disueltos en suficiente cantidad de ácido acético cristalizable para formar el volumen de 100 c. c., después de agregar la cantidad precisa del clorato de sodio para formar el ácido dioxiesteárico, disuelto en la menor proporción posible de agua, y 0,5 c. c. de la disolución de ácido ósmico; el líquido, colocado en un frasco de tapón esmerilado, fué puesto en la estufa a la temperatura de 80° C. Cuando se gastó todo el clorato, se diluyó el líquido con agua, precipitándose al punto una materia grasienta que filtraba bastante mal. Tratóse de cristalizar en alcohol la parte de precipitado que pudo ser recogido, sin conseguirlo. Y es que, en este caso, sucede que no se forma el ácido dioxiesteárico, sino que la cadena se rompe y cada molécula de ácido oleico da dos moléculas, una de ácido nonanoico y otra de ácido elaídico. Para demostrarlo se repitió el experimento, sólo que poniendo más clorato de sodio, hasta la cantidad necesaria para oxidar todo el ácido oleico, transformándolo íntegramente en los ácidos nonanoico y elaídico, y, en efecto, la transformación resultó completa.

Oxidación del ácido oleico por el clorato de sodio. Catalizador el ácido ósmico, operando en disolución de acetona.— Se estabilizó la acetona empleada calentándola en un aparato provisto de refrigerante de reflujo, con permanganato de potasio, con el objeto de oxidar las impurezas y no confundir luego el oxígeno invertido en la oxidación del ácido oleico con el gastado en destruirlas. 5 gr. de ácido oleico, disueltos en acetona así purificada, fueron mezclados con la cantidad precisa de clorato de sodio necesaria para su transformación en ácido dioxiesteárico, agregando los 0,5 gr. de la disolución de ácido ósmico catalizador y haciendo un volumen de 100 c. c. de líquido, el cual fué puesto en un frasco, y cerrado luego herméticamente se colocó en la estufa de cultivos. Al cabo de tres días la reacción había terminado. Según la práctica acostumbrada, se diluyó el líquido resul-

tante con agua, produciéndose un precipitado, el cual, recogido sobre un filtro, desecado y cristalizado, como siempre en alcohol, dió 2,1 gr. de ácido dioxiesteárico 9-10, conforme se prueba por el punto de fusión y las reacciones propias.

Oxidación del ácido oleico por el clorato de sodio. Catalizador, el vanadato amónico.—Entre los catalizadores de oxidación ensayados merece citarse, por los excelentes resultados conseguidos, el vanadato amónico. 5 gr. de ácido oleico fueron neutralizados con sosa, agregando luego la cantidad de clorato de sodio necesaria para su oxidación, transformándolo íntegramente en ácido dioxiesteárico, y sólo 1 c. c. de una disolución de vanadato amónico al 1 por 100, disolviéndolo todo en agua hasta formar el volumen de 200 c. c. Se puso el líquido, como siempre, en un frasco de tapón esmerilado, y bien cerrado se sometió a la temperatura de 80° C. en la estufa. La reacción fué más lenta que empleando el ácido ósmico por catalizador; en vez de ocho horas tardó varios días, y el rendimiento de ácido dioxiesteárico se halló bastante disminuído.

Resultados de la oxidación catalítica del ácido oleico.—En disolución acuosa, y empleando por catalizador el ácido ósmico, por excesiva que sea la cantidad de clorato de sodio que se ponga como oxidante, nunca pasa la oxidación del glicol, y el rendimiento resulta mejor que empleando, para oxidar, el permanganato de potasio y disolviendo en acetona. Lo propio puede decirse que acontece empleando como catalizador el vanadato amónico; pero la velocidad de la reacción es notablemente menor y lo mismo el rendimiento. En disolución acética, la oxidación resulta de continuo más enérgica, puesto que, en lugar de producirse el glicol, como en los demás casos, lo que sucede es que la molécula del ácido oleico se rompe, originándose dos ácidos distintos, el nonanoico y el elaídico.

Oxidación catalítica del ácido cinámico.—Con este ácido se han ensayado todo los procedimientos de oxidación em-

pleados en el caso anterior del ácido oleico, sin conseguir jamás obtener el glicol. Rompiéndose la molécula por el doble enlace, el ácido cinámico se transforma de continuo en benzaldehido, conforme se expresa en la reacción siguiente:

$$C_5H_6 - CH = CH - CO . OH + 3O =$$
$$= C_6H_5 - CHO + HO . CO - CO . OH.$$

Todavía hemos intentado la oxidación catalítica del doble enlace en otros varios cuerpos cuya molécula lo contiene, tales como el pineno y el amileno, sin que hasta el presente hayamos logrado resultados concluyentes, pudiendo calificarse sólo de intentos y preliminares los experimentos en tal sentido llevados a cabo en semejante dirección, que otros de mayor urgencia nos obligaron a suspender durante bastante tiempo.

Al reanudar las investigaciones tocante a las oxidaciones catalíticas será preciso darles mayor generalidad, extendiéndolas a otros cuerpos de variada naturaleza y a otras funciones, empleando los dos catalizadores primeramente ensayados, ácido ósmico y vanadato amónico, y ensayando la eficacia de otros que, como el cobre reducido, son adaptables para otras variadas transformaciones de la misma especie. También será menester trabajar con nuevos y más numerosos oxidantes, y substituir, en ciertos casos, el clorato de sodio, por ejemplo, con el clorato de piridina u otros cuerpos semejantes.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

Págs.

I.—Análisis de algunas mieles españolas, por *José Ranedo Sánchez*. (Conclusión.) 645

II.—Contribución al conocimiento de los Deuteromicetos de España, por *Romualdo González Fragoso*. (Concluirá.) 681

III.—Oxidaciones catalíticas, por *José Puyal Gil*. 703

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 12 pesetas en España y 12 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **1,50 pesetas.**

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XV.—NÚMERO 12
JUNIO DE 1917

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA DE FORTANET
CALLE DE LA LIBERTAD, 29
1917

ADVERTENCIA

Los originales para la Revista de la Academia se han de entregar completos, en la Secretaría de la Corporación, antes del día 20 de cada mes, pues de otro modo quedará su publicación para el mes siguiente.

CONTRIBUCIÓN AL CONOCIMIENTO DE LOS DEUTEROMICETOS DE ESPAÑA

POR ROMUALDO GONZÁLEZ FRAGOSO

(Conclusión.)

54. **Septoria Cirsii** Nieesl, in Mähr. Cryptogamenfl., II, pág. 36.—Sacc., Mich., II, pág. 185.—Pass. Fl. Parm. Sept., núm. 76.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 550.

Sporulis filiformibus utrinque attenuatis, 40-60 × 1,5-2 μ, 5-8-septatis.—In foliis languidis *Cirsii rivularis,* prope Planes (Cerdaña), 1.550 m. alt., leg. Fr. Sennen, 12, VII, 1916.

La *Septoria bulgarica* Bubák et Malkoff (*) difiere principalmente por las manchas, y el menor número máximo de tabiques, que sólo pueden ser cinco.

55. **Septoria cotylea** Pat. et Har., in Bull. Soc. mycol. de France, 1905, pág. 85.—Sacc., Syll. fung., XVIII, página 385.

Sporulis rectis vel flexuosis, usque 58 × 2 μ.—In foliis *Galeopsidis Ceratonicae* Sennen, prope Targassonne (Cerdaña), 1.600 m. alt., leg. Sennen, 27, VIII.

Descrita en *Galeoptis Tetrahit,* de Auvernia, no está citada en la Península. La *Septoria Galeopsidis* West., de espórulas algo menores, no parece muy diversa.

56. **Septoria Crespiniana** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Pycnidiis numerosis, sine macula, epi- vel hypophyllis, inmersis, sparsis vel gregariis, plerumque oblongis, usque

(*) In *Ann. Myc.*, VII, 1908, pág. 24, et Sacc., Syll. fung., XXII, página 1.106.

150 μ, atris, epapillatis, depressis, membranaceis, ostiolo regulariter pertuso; sporulis copiosis, hyalinis, filiformibus, rectis, flexuosis, curvilisve, 20-35 × 0,8-1 μ, utrinque attenuato-obtusis, continuis vel 1-2-3-septatis, sporophoris nullis.—In foliis languidis vel emortuis *Brizae maximae*, prope Pontevedra, leg. cl. Prof. L. Crespi, cui dicata species, VII, 1916.—A *Septoria Bromi* Sacc. f. *Brizae* Gz. Frag., diversa.

La forma *Brizae* Gz. Frag. (*), de la *Septoria Bromi* Sacc., difiere por sus espórulas, algo más gruesas, de 24-36 × 2,5-3 μ, y plurigutuladas, no tabicadas.

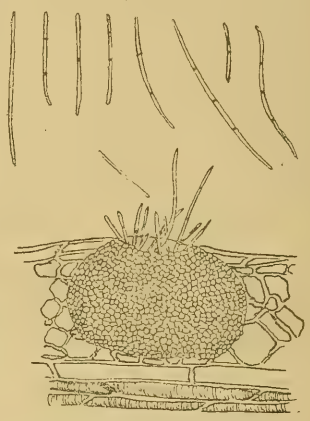


Fig. 1.ª—*Septoria Crespiniana* Gz. Frag.: Picnidios y espórulas en sus diversos aspectos. (Dibujo del Prof. L. Crespi.)

57. **Septoria Gentianae** Thümen, in Pilzfl. Sibir., núm. 118. Sacc., Syll. fung., III, pág. 541.

Var. *Erythraeae* nov.

A typo differt sporulis continuis non 1-septatis, usque 24 × 2,5 μ, hyalinis, fusoideis.—In foliis languidis *Erythraeae chloodis* G. G., prope Santander, leg. Coscollano, 1913.

La especie también es nueva para la flora ibérica.

58. **Septoria guadarramica** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Maculis epiphyllis, insidentibus, rotundatis vel orbicularibus, rufescentis, centro albicantibus, linea obscura prominente circundata; pycnidiis paucis, fuligineis, inmersis, globosis, 70-90 μ diam., ostiolo minuto, pertuso; sporulis hyalinis, acicularibus, 18-22 × 0,7-1 μ, continuis vel ob-

(*) González Fragoso: *Hongos par. de la fl. hispal.*, etc. «Bol. R. Soc. Esp. de Hist. Nat.», 1915, pág. 128, y *Bosq. de una fl. hispal.*, etc. Madrid, 1916, pág. 149.

soletis guttulatis.—In foliis radicalibus *Hieracii pilosellae*, prope San Rafael (Segovia), et Estación Alpina de Biología, ubi leg., 10, VII, 1916 et VII, 1914!—A *Septoria Mougeotii* Sacc. et Roum. differt: sporulis longioribus, eguttulatis.

La especie de Saccardo y Rouméguére (*) tiene espórulas de 35-40 × 1 μ, sin gotitas.

59. **Septoria Helianthemi** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Maculis minutis, $^1/_2$-1 mm., circularibus, hypophyllis, insidentibus, centro sordido, borde purpureo; pycnidis numerosis, inmersis, atris, globosis, minutis, 60-120 μ diam., longe papillatis, usque 60 × 35 μ, contextu membranaceo, ostiolo irregulariter pertuso; sporulis copiosis hyalinis, rectis, acicularibus usque 14 × 1,2-1,5 μ, continuis vel 1-septatis. In foliis viviis *Helianthemi montani*, prope Barcelona, Montserrat, leg. Fr. Sennen, 19, IV, 1916.

La Var. *marginata* Sydow del *Phyllosticta helianthemicola* Allescher (* *) recuerda por sus manchas esta especie, pero las espórulas son ovales-oblongas de 4-7 × 1,5-2 μ.

60. **Septoria Koeleriae** Cocc. et Mor., Enum. Funghi prov. Bologna, II, núm. 176, f. II.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 560.

En hojas de *Koeleria phloeoides*, Madrid, leg. J. Cogolludo et J. Cuesta.

Esta especie la he citado ya de la provincia de Sevilla.

61. **Septoria Plantaginea** Pass., Funghi Parm. Sept., número 105.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 554.

Sporulis filiformis vel rariis filiforme-clavatis, rectis curvulisve, hyalinis, pluriseptatis, usque 60 × 1,7-2,5 μ.—In

(*) SACC. et ROUM.: *Reliq. Liber.*, IV, núm. 151.—Sacc., *Syll. fung.*, III, pág. 553.

(* *) SYDOW in *Hedwigia*, 1899, pág. 135, et Sacc., *Syll. fung.*, XIV, pág. 846, et XVI, pág. 825.

foliis *Plantaginis* sp., Soto Iruz (Santander), leg. C. Bolívar, IX, 1916.

Es nueva para la flora ibérica.

62. **Septoria podgoricensis** Bubák, in Bull. Herb., Boissier, 2.ª ser., VI, 1906, pág. 479. — Sacc., Syll. fung., XXII, pág. 1095.

Sporulis cylindraceis, rectis vel curvulis, utrinque rotundatis, 1-septatis, obsoletis guttulatis vel granulosis, 20-40 × 2-5-3 μ, sporophoris fasciculatis.—In foliis viviis *Lathyri angulati* (matrix nova), prope El Escorial (Madrid), leg. J. Cogolludo et J. Cuesta, 21, VI, 1916.

Sólo citada anteriormente en hojas de *Lathyrus annuus*, de Podgorica (Montenegro), por el Profesor Fr. Bubák.

63. **Septoria Polygonina** Thüm., in Pilzfl. Sibir., número 621.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 554.

Var. *hispanica* Gz. Frag., in Micr. varios de Esp. y de Cerd., 1916, pág, 58, et in Intr. al est. de la fl. de microm. de Cat., 1917, pág. 137.

En *Polygonum ceratonicum* Senn., Llivia (Gerona), 1.200 metros alt., leg. Hermano Sennen, 18, VIII, 1916.

La he descrito sobre *Polygonum Persicaria*, de Chelo (Coruña), recolectada por D. C. Bolívar, y *P. biformis*, de Barcelona, que recolectó el Hno. Sennen, citándose ahora por vez primera de los Pirineos, y sobre *P. ceratonicum* Senn.

64. **Septoria Rosae-arvensis** Sacc., Mich., I, pág. 176, Myc. Ven., núm. 1.019, et Syll. fung., III, pág. 486. =*Septoria Rosana*, Thüm. in Contr. ad fl. myc. lus. Cent., III, núm. 620.

En hojas de *Rosa* sp., Rianjo (Coruña), leg. Dr. A. Casares, IX, 1916.

Nueva para la flora española, está citada de la portuguesa (sub *Septoria Rosana* Thüm.)

Estaba asociada en algunas hojas con el *Marssonia Rosae* (Bon.) Br. et Cav.

65. **Septoria tenella** Cke. et Ell., in Grevillea.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 562.

F. *europaea* nov.

Pycnidiis numerosis, sparsis, atris, punctiformibus, inmersis, ostiolo prominulo, pertuso; sporulis linearibus, rectis curvulisve, hyalinis, utrinque attenuato-obtusis, usque 32 × 4,5 μ.—In foliis siccis *Festucae nigricantis* Var. *ibericae* Pau, prope Canencia (Madrid), leg. C. Vicioso, VI, 1915.

El tipo descrito en *Festuca tenella* de New-Jersey tiene espórulas hasta de 40 μ de largo, pero los autores no dan el grosor de ellas.

No sé esté citada la especie antes de ahora de Europa.

66. **Rhabdospora Lebretoniana** Sacc. et Roum., Reliq. Libert. Sér., IV, núm. 155 *(Septoria)*, et Syll. fung., III, pág. 579, et XVIII, pág. 399.—Trav. e Sp., La fl. mic. del Port. (loc. cit., pág. 134).

F. *Dulcamarae* nov.

Pycnidiis innatis, sparsis vel gregariis, globoso depressis, sub-coriaceis, ostiolo brevi-papillulatis, pertuso, erumpentibus; sporulis falcatis, utrinque attenuato-rotundatis, vel rariis leviter hamatae, hyalinis, pluriguttulatis, 20-25 × 1,5-2 μ, sporophoris brevis fasciculatis.—In caulibus emortuis *Solani Dulcamarae* prope Cercedilla (Madrid), leg. 13, VII, 1916.

Esta forma se aproxima más al tipo que a la f. *Solani* Sacc., descrita de la flora portuguesa (*).

67. **Rhabdospora Rutae** Fautr. et Roum., in Rev. Myc., 1891, pág. 80.—Sacc., Syll. fung., X, pág. 393.

(*) SACCARDO (P. A.): Florae myc. lus. contr. duodecima (Bol. da Soc. Brot. XIX, 1902).

Var. *hispanica* nov.

Pycnidiis numerosis, dense gregariis, orbicularibus vel lenticularis, fuscis, usque 150 × 125 μ, poro pertuso usque 18 × 15 μ, contextu parenchymatico, brunneo; sporulis plerumque falcatis, subrectis, vel leviter flexuosis, hyalinis, minutissime guttulatis, 14-25 × 2-2,5 μ (ut in typo), sporophoris brevis.—In caulibus siccis *Haplophyllii hispanici*, prope La Poveda (Madrid), leg. C. Bolívar, 27, VI, 1915.

La especie es también nueva para la Península.

DICTIÓSPOROS

68. **Camarosporium hendersonioides** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Pycnidiis inmersis, erumpentibus, epidermide lacerata cinctis, globosis vel ellipsoideis, depressis, usque 200 μ, ostiolo vix prominulo, pertuso, contextu atro-fusco, parenchymatico, distincte celluloso, sporulis ovoideo-oblongis, vel ellipsoideis, primum subhyalinis vel flavidis, continuis, demum plerumque 1-3-septatis, fuligineis, postrema rariis septum longitudinale loculo diviso, vel cruciatis, 8-15 × 6-9 μ. In ramulis tenuioribus emortuis *Robiniae Pseudacaciae*, in Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolívar, VII, 1916.—Status medio gen. *Hendersonia* in mente revocantibus.—Cum *C. Robiniae* (West.) Sacc. non comparandum.

Esta especie ofrece alguna semejanza con la *forma* descrita a continuación.

69. **Camarosporium polymorphum** (De Not.) Sacc., Syll. fung., III, pág. 461.—*Hendersonia polymorpha* (De Not.) Sacc., Mich., I, pág. 288.—*Diplodia polymorpha* De Not., Micr. Ital., IV, f. 5.

Var. *diplodiopsis* nov.

Pycnidiis numerosis, subcutaneis, epidermide stellata cinctis, vel in ramulis denudatis superficialibus, atris, globosi

vel oblongis, usque 250 × 180 μ, contextu membranaceo, poro regulariter pertuso; sporulis fuligineis, oblongis vel ellipsoideis, quandoque inaequilateralibus, primum 1-septatis, non constrictis, rarissimis cruciatis, vel loculo superiore diviso, dein 2-septatis, aliquiis longitudinaliter divisis, tuncque loculis divisis, 10-14 × 5-7 μ, sporophoris flavidis, brevis vel obsoletis.—In ramulis siccis *Lonicerae hispanicae*, prope Cercedilla, in montibus Guadarrama, leg. C. Bolívar, 9, I, 1916.

Esta *forma* tiene espórulas mayores que el tipo descrito sobre *Lonicera Xylosteum* de Italia y algo menores que la Var. β *Rutae* Sacc., de Francia.

NECTRIOIDEOS

ESCOLECÓSPOROS

70. **Polystigmina rubra** (Desm.) Sacc., Syll. fung., III, pág. 622.—*Septoria rubra* Desm., 10 Not., pág. 8. *Libertella rubra* (Desm.) Bon., etc.

En hojas de *Prunus domestica*, Villaviciosa de Odón (Madrid), leg. C. Bolívar, 20, VII, 1916; Poyales del Hoyo (Avila), leg. J. Cuesta, IX, 1916.—En *Prunus insititia*, Cercedilla (Madrid), leg. VII, 1916, et C. Bolívar, VIII, 1916; S. Pablo de los Montes (Toledo), leg. J. Cogolludo, VIII, 1916; Llivia (Gerona), 1.200 m. alt., leg. Hno. Sennen, 16, VIII.—En *Prunus spinosa*, S. Pablo de los Montes (Toledo), leg. J. Cogolludo, VIII, 1916; Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolívar, IX, 1916; Augoustine (Cerdaña), leg. Hno. Sennen, 31, VIII.

F. *amygdalina* Desm., loc. cit.

En hojas de *Amygdalus*, Villaviciosa de Odón (Madrid); leg. C. Bolívar, 20, VII, 1916,

Esta especie, bastante perjudicial a las plantas que ataca, no era conocida en nuestra flora hasta que el Sr. Bolí-

var (C.) halló los primeros ejemplares de ella en Villaviciosa de Odón, habiéndose luego encontrado en diversas localidades, que hacen presumir tenga un área extensa.

LEPTOSTROMACEOS

HIALÓSPOROS

71. **Leptothyrium Natricis** (Mont.?) Gz. Frag., nov. nom.? *Sacidium Natricis* Mont., Syll., núm. 970.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 652.

Pycnidiis gregariis, dimidiato convexis, vel scutiformis, circumscissis, atris, membranaceis, varie dehiscentibus, celluloso-radiatis; sporulis ovoideis, granuloso-farctis vel guttulatis, hyalinis, 7-8 × 3-3,5 μ, saepissime catenulatis, sporophoris suffultis.—In ramulis *Ononidis procurrentis* Walh. prope La Poveda (Madrid), leg., V, 1914!

Esta especie me parece ser muy probablemente el *Sacidium Natricis* Mont., a juzgar por la vaga descripción de esta especie que no sé haya sido posteriormente rectificada.

Es nueva para la flora ibérica.

72. **Leptothyrium Periclymeni** (Desm.) Sacc., Syll. fung., III, pág. 626.—*Labrella Periclymeni* Desm., 16 Not., 1849, pág. 358.—*Leptothyrium pictum* B. et Br., Ann. of Nat. Hist., 1875, núm. 1450; Sacc., Mich. I, pág. 94, et Fl. ital. t. 93.—*Depazea Xylostei* Pass., Hedwigia, 1887, pág. 117. — *Phyllosticta Vossii* Thüm., in Voss Mat., pág. 48, cum icone.—*Phyllosticta Lonicerae* West.—Trav. e Sp., La fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., Coimbra, 1910, V-XXV, pág. 138.

F. *hispanicae* nov.

A typo differt sporulis minoribus, 12-20 × 6-8 μ, plerumque curvulis, saepe guttulatis.—In foliis *Lonicerae his-*

panicae prope Cercedilla (Madrid), leg. 19, VII, 1916! et C. Bolívar, 28, VII, 1916.

La especie es también nueva para nuestra flora, estando citada en la lusitánica por Thümen (sub *Leptothyrium pictum).*

73. **Leptostroma Luzulae** Lib., Exs., núm. 75, sec. Lamb. Myc. Belg., III, pág. 105; Lib. Crypt., 1830, I, núm. 75; Sacc., Fl. Ard., núm 198, Syll. fung., III, pág. 644, et X, pág. 421.

Sporulis cylindraceo-fusoideis, rectis, hyalinis, saepe obsoletis 2-guttulatis, 5 × 1 μ, rariis longioribus, sporophoris indistinctis.—In foliis *Luzulae lacteae*, prope Cercedilla (Madrid), leg. C. Vicioso, 1914.

Es probable que esta especie, descrita primero por su autor con espórulas globosas, y luego por Saccardo con espórulas fusoideas, rectas, de 5×1 μ, sea idéntica o al menos inmediatamente próxima al *Leptostroma Juncacearum* Sacc., que también se ha citado sobre *Luzula.*

74. **Melasmia salicina** Lév. ap. Tul. Fung. Carp. III, página 119, c. XV, f. 15-17 (1865).—Sacc., Syll. fung., XXII, pág. 156.

En hojas de *Salix* sp., La Granja (Segovia), leg. C. Bolívar, VII, 1916.

Es facies espermogónica del *Rhytisma salicinum* (P.) Fr. Nueva para la flora de la Península.

EXCIPULÁCEOS

HIALÓSPOROS

75. **Discella Berberidis** Oud., in Contrib. Fl. Micol., Pays-Bas., XVII, pág. 288.—Sacc., Syll. fung., XVI, pág. 993.—*Discella Grossulariae* Oud., in Sacc., Syll. fung., X, pág. 440.

Sporulis numerosis, bacillaribus, vel oblongis, rectis vel subcurvulis, utrinque rotundatis, plerumque continuis, rariis uni-septatis, dimensiones varie, typice 7-10 × 2-3 μ, junioribus minoribus. — In caulibus ramulisque *Berberidis hispanicae* Bss., Barranco del río Segura (Granada), 1.500 m. alt., leg. Reverchon, IV, 1906, C. Vicioso, comm.

Especie nueva para la flora española, siendo también esta la primera mención que se hace sobre *Berberis hispanica* Boiss.

76. **Heteropatella umbilicata** (Pers.), Sacc., Syll. fung., III, pág. 671 (form.).—*Peziza umbilicata* Pers.—*Heteropatella lacera* Fuck., Symb. Myc. App. II, página 54, f. 31.—*Hymenopsis umbilicata* Sacc.?, Syll. fung., IV, pág. 746.—*Kellermania alpina* Ell. et Ev., in Bull. Torr. Bot. Club, 1900, pág. 57, et Sacc., Syll. fung., XVI, pág. 950.—Jaap, in Ann. Myc., V, 1907, pág. 266. — Trav., in Manip. dei Fungi della Valle Pellina, 1912, pág. 29.—Gz. Frag., Contr. a la fl. mic. del Guadarrama, 1914, páginas 33-34.

En los tallos secos de *Digital purpurea*, cerca del Puerto de Navacerrada, leg. C. Bolívar, VII, 1915.

Citada ya por mí en diversas plantas de la misma región, se menciona por vez primera en la planta dicha.

Los caracteres que presentan los ejemplares examinados son los de la *forma* típica.

77. **Sporonema hiemale** Desm., 19 Not., pág. 25.—Sacc., Syll. fung., III, pág. 677.

Sporulis 6 × 2 μ, rariis usque 3 × 2,5 μ.—In foliis dejectis *Quercus*, El Pardo (Madrid), leg. J. Cuesta, 25, II, 1917.

Especie nueva para la flora ibérica.

MELANCONIALES

DIDIMÓSPOROS

78. **Marssonia Juglandis** (Lib.), Sacc., Fl. ital., t. 1.095; Syll. fung., III, pág. 768.—*Leptothyrium Juglandis* Lib., Exs., núm. 164.—*Gloeosporium Juglandis* (Lib.) Mont.

En hojas de *Juglans regia*, Segorbe (Castellón), leg. C. Pau et comm., 1916. En las mismas, Palazuelos (Guadalajara), leg. Profesor L. Crespi, 30, V, 1917.

Esta especie la he citado ya de Calatayud (Zaragoza), recolectada por D. B. Vicioso.

79. **Marssonia Rosae** (Bon.), Br. et Cav., Fung. Parasit., número 97; Sacc., Syll. fung., X, pág. 477, nec Trail, in Fung. Inverez., pág. 46; *Actinonema Rosae* (Lib.) Fr. S. V. Sc., pág. 424; Sacc, Syll. fung., III, página 408. *Asteroma Rosae* Lib., in Ann. Soc. Linn., 1826. *Asteroma radiosum* Fr. El., II, pág. 151.

En hojas de *Rosa* sp., Rianjo (Coruña), leg. Dr. A. Casares, IX, 1916.—Asociada a la *Septoria Rosae-arvensis* Sacc.

Es especie nueva para la flora ibérica, en la que creo no debe ser muy rara.

ESCOLECO-ALANTÓSPOROS

80. **Cylindrosporium septatum** Romell, in litt., ap., Sacc., Syll. fung., X, pág. 503.

F. *pyrenaica* nov.

Conidiis minoribus plerumque 60-80 × 2,5-3 μ, 1-3-septatis.—In foliis viviis, *Laserpitii Sileris*, prope Le Capcir, Val de Galba (Cerdaña), 1850 m. alt., leg. Fr. Sennen, 10, VIII, 1916.

El tipo, de conidios algo más largos, hasta de 100 × 3 μ, fué descrito en *Laserpitium latifolius*, de Suecia. Es nueva la especie para la Península y para la flora pirenaica.

81. **Phleospora Mori** (Lév.), Sacc., Syll. fung., III, página 577.—*Septoria Mori* Lév., in Ann. Sc. nat., V, 1846, pág. 279; Sacc., Mich., I, pág. 175.—*Fusarium maculans* Bereng., Atti Comp. Milan., 1844. *Fusisporium Mori* Mont., Bull. Socc. Agric., 1853.

En hojas de *Morus alba*, Pontevedra, leg. Profesor L. Crespi, 30, VII, 1916.

Está citada en Huévar (Sevilla), por el Sr. Paúl.

FRAGMÓSPOROS

82. **Pestalozzia Coffeae** Zimm., in Pathol. Koffee, 1904, pág. 74, f. 45.—Sacc., Syll. fung., XXII, pág. 1.223.

En hojas ya algo viejas o secas de *Coffea arabica*, Var. cult., Málaga, «La Concepción», leg., C. Bolívar.

Los conidios alcanzan a 25 × 5-6 μ. Es nueva para la flora ibérica.

HIFALES

TUBERCULARIÁCEOS

HIALOFRAGMIOS

83. **Fusarium roseum** Link, in Mag. Ges. Nat., Fr. Berlin, III, 1809, pág. 10.—Sacc., Syll., fung., IV, pág. 699.—Ferr., Hyph. de la Fl. ital., pág. 82.

Conidiis fusiformibus, falcatis, continuis vel 3-septatis, rariis 5-septatis, 18-40 × 3,5-5 μ.—In foliis *Yuccae gloriosae*, in Hort. publ., Madrid, leg. C. Bolívar, 27, III, 1916.

Ya citada en diversos puntos de la Península, cítase en ella por vez primera sobre *Yucca*.

84. **Fusarium uredinicolum** J. Müll., in Berich. Deut. Bot. Ges., 1885, pág. 395.—Sacc., Syll. fung., x, pág. 728; Ferr., Hyph. de la Fl. ital., pág. 91.

En soros de *Uredo Ricinii*, sobre hojas de *Ricinus communis*, Jardín Botánico de Cádiz, leg. Profesor De las Barras, II, 1913. — Asociado a el *Cladosporium fuliginosum* Bon.

Esta especie, nueva para la flora ibérica, fué determinada por el Profesor Fr. Bubák, en ejemplares que le envié del Uredal dicho. Lo he citado sobre soros de *Puccinia Withaniae* Laz., cerca de Melilla, donde fué recolectado por el Profesor Caballero (*).

DEMACIÁCEOS

85. **Epicoccum purpurascens** Ehr., in Sylv. Myc. Berol., 1818, pág. 12; Sacc., Syll. fung., IV, pág. 736.—Ferr., Hyph. de la Fl. ital., pág. 109.—*Epicoccum vulgare* Corda, in Icon., 1837, I, 5, p. p. etc.

En ramas de *Persica vulgaris*, Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolívar, VII, 1916.

Localidad y matriz nuevas para nuestra flora.

MUCEDINÁCEOS

HIALÓSPOROS

86. **Oidium erysiphoides** Fr., Syst. Myc., III, 1832, página 432; Sacc., Syll. fung., IV, pág. 41; Lindau, Hyphomyc., pág. 79; Ferr., Hyph. de la Fl. itat., pág. 594.—*Oidium oblongum* Bals. et De Not.,

---

(*) González Fragoso (R): Alg. microm. de los alrededores de Melilla (Marruecos). Mem. de la R. Soc. Esp. de la Hist. Nat., t. VIII, pág. 941.

in Enumer. di pl. Critt. dell' Ital. Sett. ec., II, Cent., 1833.

En hojas de *Convolvulus arvensis*, Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolívar, VIII, 1916; Gálvez (Toledo), leg. J. Cogolludo, VIII, 1916.—En hojas de *Trifolium pratense*, Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolívar, VIII, 1916.—En hojas de *Digitalis purpurea*, Puerto de Navacerrada, leg. C. Bolívar, 22, X, 1916.—En hojas de *Lonicera etrusca*, Madrid, leg. J. Cuesta, VIII, 1916, con facies ascopórica (*Microsphaera penicillata* (Wallr.) Lév.).—En hojas de *Citrullus vulgaris*, Madrid, leg. J. Cuesta, VIII, 1916.—En hojas de *Cucurbita Pepo*, Madrid, leg. J. Cuesta, VIII, 1916.—En hojas y tallos de *Medicago lupulina*, Madrid, VIII, 1916, leg. J. Cuesta.—En hojas y tallos de *Senecio vulgaris*, Moncloa, Madrid, leg. 9, XI, 1915!—En hojas y tallos de *Melilotus neapolitanus*, Horta (Barcelona), leg. Hno. Sennen, 30, V.—En hojas y tallos de *Antirrhinum Orontium*, Barcelona, hacia S. Genis, leg. Hno. Sennen, IV.—En hojas de *Crepis succisaefolia*, Llivia (Gerona), 1.300 m. de alt., leg. Hno. Sennen, 26, VIII.—En hojas y tallos de *Lathyrus pratensis*, Llivia (Gerona) en Sareja, leg. Hno. Sennen, 26, VIII.—En hojas de *Ononis ramosissima*, Playa de Salou (Barcelona), leg. Hno. Sennen, 7, IV.—En hojas de *Chelidonium luteum* (Barcelona), Playas, leg. Hno. Sennen, IV, 1916.—En hojas de *Onopordon ceratonicum*, Llivia (Gerona), 1.250 m. alt., leg. Hno. Sennen, 7, VII, 1916.—En hojas y tallos de *Epilobium roseum*, Les Escaldes (Cerdeña), 1.400 m. alt., leg. Hno. Sennen, 14, IX, 1916.

Especie común en la Península: las citas hechas son de sustratos o localidades no mencionadas anteriormente en nuestra flora.

87. **Oidium leuconium** Desm., in Ann. des Sc. Nat., XIII, 1829, pág. 102, t. VI, f.os 1-2.—Sacc., Syll. fung., IV, pág. 41.—Ferr., Hyph. de la Fl. ital., pág. 596.

En *Rosa* cult., Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolívar, VII, 1916. - En *Rosa* cult., Pontevedra, leg. Prof. L. Crespi, 30, VII, 1916.—En hojas o ramillas de *Rosa glauca*, Val de l'Estahuja, cerca de Llivia (Gerona), 1.350 m. alt., leg. Hno. Sennen, 14, VIII, 1916.

Igual observación que para la especie anterior.

88. **Oidium quercinum** Thüm., in Contr. a fl. myc. Lusit., Cent. I (Journ. das Sc. math. phys. e nat., Lisboa, 1878, VI, pág. 233).—Sacc., Syll. fung, IV, página 44.—Ferr., Hyph. de la Flora cript. ital., página 600.

En hojas de *Quercus lusitanicus*, Palazuelo (Guadalajara), leg. Prof. L. Crespi, et J. Cuesta, VII.

Localidad nueva de esta especie.

89. **Oidiopsis taurica** (Lév.), Salm., Ann. Mycol., 1905, pág. 83.—Sacc., Syll. fung., XVIII, pág. 507.—Foex, Rech. sur *Oidiopsis taurica* in Bull. Soc. myc. de France, 1913, págs. 577-588.

En *Senecio foliosus*, Poyales del Hoyo (Ávila), leg. J. Cuesta, 20, VI.

La especie la he citado ya de nuestra flora, pero no de esta localidad, ni sobre la planta parasitada, en la que por vez primera se menciona el *Oidiopsis taurica*.

90. **Ovularia Bistortae** (Fuck.), Sacc. (nec Lindr.), in Syll. fung., IV, pág. 145.—Ferr., Hyph. de la Fl. it., página 702.—*Ramularia Bistortae* Fuck., in Symb. myc., pág. 361, t. I, f. 22.

En hojas de *Polygonum Bistorta*, Llivia (Gerona) y Angoustine (Cerdeña), leg. Hno. Sennen, VIII.

Esta especie la he citado de la misma región sobre *Polygonum ceratonicum*, también recolectada por el Hermano Sennen.

FRAGMÓSPOROS

91. **Cercosporella aquatilis** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Maculis epiphyllis, numerosis, circularibus vel irregularis, 1-3 mm., saepe confluentibus, primum ferrugineis, dein centro pallido, zona obscura circundato, extus pallidioribus; caespitulis numerosis pro stomatibus exsilientes, conidiophoris fasciculatis, flexuosis, simplicibus, prope apicem valde ramosis, vel denticulatis, paucis septatis, guttulatis, conidiis hyalinis, usque 35 × 2,5 μ, cylindraceis utrinque attenuatis, vel vermicularis, rectis curvulisve, extremis uno acutato altero rotundato obtuso, guttulis numerosis majusculis et minutis praeditis, obsoletisque septatis. In foliis languidis *Potamogetonis fluitantis* prope La Poveda et Vaciamadrid (Madrid), leg. C. Vicioso et A. Planas, 15, x, 1916. - A *Ramularia aquatilis* Peck similaribus.—Socia peritheciis numerosis, inmersis, rubris, inmaturis, non determinandum.

La *Ramularia aquatilis* Peck (*), descrita en Albany (Estados Unidos) sobre *Potamogeton lonchites,* y que Saccardo cree pudiera ser un *Cercosporella*, difiere por ser pálidas las manchas, y los conidios con 3-4 núcleos, no tabicados, asemejándose mucho los restantes caracteres.

Las peritecas o picnidios que acompañan a esta especie parecen ser de un Nectrioideo o Hipocráceo.

92. **Cercosporella Sennenis** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.—*C. Melisae* in Herb.

Maculis numerosis, epiphyllis, fusco-purpureis, vel nigrescentibus, irregularibus vel angulosis, nerviis limitatis; caespitulis fasciculatis, albidis, minutis, conidiophoris hya-

---

(*) PECK: 35, Repp. St. Mus., pág. 142, et Sacc., Syll. fung., IV, página 216.

linis, subcontinuis, filiformibus, simplicibus, sporidiis subaequantibus vel minoribus; conidiis hyalinis, e denticulis oriundis, pluriguttulatis subrectis curvulisve, usque 30 × 1,6 μ, extremis uno acutato altero amplioribus obtusisque.—In foliis languidis vel viviis *Melissae officinalis* prope Lladonel, Bergás (Cataluña), leg. cl. Fr. Sennen cui dicata species, 2, VII.

No conozco especie análoga en *Melissa*, o próxima a ella, desde el punto de vista biológico.

93. **Ramularia Anagallidis** Lindroth, in Acta Soc. pro Fauna et Fl. Fenn., 23, 1902, pág. 32; Sacc., Syll. fung., XVIII, pág. 553; Ferr., Hyph. de la Fl. it., página 821. — *Ramularia nivea*, Kab. et Bub., in Oesterr. Bot. Zeitschr., LIV, 1904, pág. 31; Sacc., Syll. fung., XVIII, pág. 553.

Conidiophoris usque 90 × 5 μ; conidiis usque 36 × 3,5-4 μ.—In foliis *Veronicae Moretti* prope Le Capcir, Val de Galba (Cerdaña), 1650 m. alt., leg. Fr. Sennen.

Parecen idénticas las *R. Anagallidis* Lindroth y *R. nivea* Kabát et Bubák. La *Veronica Moretti* es matriz nueva, siendo la especie nueva para la flora española y la pirenaica.

94. **Ramularia Cupulariae** Pass., Hedwigia, XV, 1876, pág. 107; Sacc., Syll. fung., IV, pág. 208; Ferr., Hyphales de la Fl. it., pág. 836.—*Ovularia Inulae* Sacc., Fl. it., 1881, t. 971; Michelia, II, 1882, pág. 547; Syll. fung., IV, pág. 141.—*Ramularia Inulae-Britannicae* Allescher, sec. Jaap., F. select. exs. n.° 70, et Sacc., Syll. fung., XVIIII, pág. 556.—Von Höhnel, in Ann. Mycol., III, 1905, pág. 189.

En hojas de *Inula viscosa* = *Cupularia viscosa*, Barcelona, 23, XII, 1915, leg. Hno. Sennen.

Es especie nueva para la flora ibérica.

95. **Ramularia Daniloi** Bubák, in Bull. Herb. Boiss., 2e sér., VI, 1906, pág. 486; Sacc., Syll. fung., XXII, pág. 1.314.

En hojas de *Lavatera rotundata*, Vaciamadrid (Madrid), leg. C. Bolívar, 1, VI, 1916.

Esta especie, de la que hice una mención provisional (*), no se conocía mas que en Montenegro sobre *Lavatera Thuringiaca*, sobre la que fué descrita por el Profesor Fr. Bubák. Los caracteres de los ejemplares recolectados por D. Cándido Bolívar coinciden totalmente con la clara descripción del Profesor Bubák.

96. **Ramularia Erigerontis** Gz. Frag., *sp. nov.* ad interim.

Maculis minutis vel magnis, irregularibus, brunneolis, caespitulis minutis, numerosis, conidiophoris hyalinis, fasciculatis, simplices, continuis vel paucis septatis, 30-40 × 5-7 μ, apice denticulatis; conidiis concatenatis, typice cylindraceis, utrinque rotundatis, guttulatis, plerumque continuis, rarii 1- septatis, 15-36 × 3-4 μ.—In foliis viviis *Erigerontis canadensis* prope Ur (Cerdaña), 1.150 m. alt., leg. Fr. Sennen, 18, VIII.—A *Cercosporella cana* Sacc., omnino diversa.

La *Cercosporella cana* Sacc., especie con la que pudiera confundirse por el sustrato, difiere en mucho por las manchas, dimensiones y formas de conidios y conidióforos, etc.

97. **Ramularia Imperatoriae** Lindau, in Rabenhorst's Krypt. Fl. Deutschl., Pilze Hyph., 1906, pág. 478; in Jaap, Beitr. Pilzfl. d. Schweiz, Ann. Myc., V, 1907, pág. 269.—Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 817.—Sacc., Syll. fung., XXII, pág. 1.319.

En hojas de *Imperatoria Ostruthii* (= *Peucedanum Ostruthii*), Le Capcir, Val de Galba (Cerdaña), 1.900 m. alt., leg. Hno. Sennen, 10, VIII, 1916.

(*) Actas de la R. Soc. Esp. de Hist. Nat. Sesión de Madrid, VI, 1916.

Esta especie sólo estaba mencionada, que yo sepa al menos, en Suiza y en el Tirol austriaco, siendo, por tanto, nueva para la flora pirenaica.

98. **Ramularia Knautiae** (Mass.) Bubák, in Oesterr. Bot. Zeitschr., LIII, 1903, pág. 50.—*R. Succisae* Sacc. Var. *Knautiae* Mass., in Nuovo Giorn. bot. It., XXI, 1889, pág. 169, Syll. fung., X, pág. 559. — Ferr., Hyph. de la Fl., it., pág. 830.

En hojas de *Knautia Alboi* Senn. (in hb.), cerca de Lladoner, Planas de Begás (Cataluña), leg. Sennen, 2, VII.

Esta especie la he citado ya sobre *Knautia silvatica* de Llivia (Gerona). La *Kn. Alboi* es matriz nueva de esta especie.

99. **Ramularia nigricans** (Mass.) Ferr., in Hyph. de la Fl. ital., pág. 798.—*R. Hellebori* Fuck var. *nigricans* C. Mass., in Bull. Soc. bot. Ital., 1897, pág. 30; Sacc., Syll fung., XIV, pág. 1.059.

En hojas de *Helleborus foetidus*, Le Capcir, Val de Galba (Cerdaña), 1.750 m. alt., leg. Hermano Sennen, 11, VII, 1916.

Esta especie es nueva para la flora pirenaica, no estando citada tampoco en la española.

100. **Ramularia Onopordi** C. Mass., in Com. Acad. Sc. Med. e Nat. in Ferrara, 1889, pág. 28.—Sacc., Syll. fung., XVI, pág. 1.043.—Ferr., Hyph. de la Fl. It., página 838.

Conidiis concatenatis, cylindraceo fusoideis, usque 30 × 4 μ, minoribus continuis, majoribus 1-septatis.—In foliis viviis *Onopordi ceratonici* Senn., prope *Llivia (Gerona)*, 1.200 m. alt., leg. Fr. Sennen, 6, IX.

Nueva para la flora ibérica, sólo estaba citada en Alemania y Austria.

101. **Ramularia Phyteumatis** Sacc. et Wint., in Mich., II, 1882, pág. 548; Sacc., Syll. fung., IV, pág. 211; Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 832.—*Cylindrospora Phyteumatis* Schröt., in Schles. Krypt. Fl. Pilze, II, 1897, página 489.

En hojas de *Phyteuma Halleri.*, en Le Capcir aux Angles (Cerdaña), 1.550 m. alt., leg. Hno. Sennen, 24, VII, 1916.

Especie bastante extendida por Europa, pero no citada en la flora pirenaica ni en la ibérica.

102. **Ramularia Picridis** Fautr. et Roum., in Rev. myc., XIII, 1891, pág. 133.—Sacc., Syll. fung., X, pág. 555; Ferr., Hyph. de la Fl. ital., pág. 840.—Trav. e Sp. La Fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot.-Coimbra, 1910, XXV, pág. 154.)

Conidiis continuis vel 1-septatis, 15-40 × 3-3,5 μ.—In foliis *Helmintiae echioidis (= Picridis echioidis)*, prope Thuir (Cerdaña), leg. Fr. Sennen, 11, VII.

También bastante extendida en Europa y citada en Portugal por P. A. Saccardo (sub *Ramularia Thrinciae* f. *Picridis*), no estaba citada en los Pirineos, ni lo está en España.

103. **Ramularia pratensis** Sacc., Fungi it., 1881, tab. 998; Mich., II, 1882, pág. 550; Syll. fung., IV, pág. 215; Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 796; Trav. e Sp., La Fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot. Coimbra, 1910, XXV, pág. 154.)

En hojas de *Rumex crispus*, Cercedilla (Madrid), leg. 19, VII, 1916.—En la misma, Palazuelos (Guadalajara), leg. Prof. L. Crespi, VII.

Son estas las primeras menciones del centro de España de la *Ramularia pratensis* Sacc., especie que creo común en toda ella, y que he citado ya de Sevilla y de Cataluña.

104. **Ramularia silvestris** Sacc., in Mich., II, pág. 123; Syll. fung., IV, pág. 207. — *Ramularia Dipsaci* Allesch., in Verz. Südbayen Pilze, 1887, pág. 181, t. I, f. 8; Sacc., Syll. fung., XXII, pág. 1.324.

Conidiis usque 42 × 3 μ, plerumque 1-septatis.—In foliis *Dipsaci silvestris*, prope Ur (Cerdaña), 1.150 m. alt., leg. Fr. Sennen, 18, VIII.

Especie no citada en la flora pirenaica ni en la ibérica.

105. **Ramularia Scorzonerae** Jaap, in Ann. Mycol., VI, 1908, pág. 216.—Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 843; Sacc., Syll. fung., XXII, pág. 1.323.

Conidiophoris brevissimis, simplicibus, conidiis cylindraceis, vel 1-septatis, 12-20 × 3-3,5 μ. In foliis languidis *Scorzonerae humilis* (matrix nova), in Le Capcir, in Maternale (Cerdaña), 1.150 m. alt., leg. Fr. Sennen, 10, VIII, 1916.

Especie de área de dispersión poco conocida, no estaba citada en la flora pirenaica ni en la Península.

106. **Ramularia Trollii** (Jacz.) Lindroth, in Acta Soc. pro Fauna et Fl. Fenn., XXIII, 1902, núm. 3, pág. 15; Sacc., Syll. fung., XVIII, pág. 54; Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 799.—*Didymaria Trollii* Jacz., in Bull., Soc. Impér. Natur. Moscou, XI, 1897-1898, página 435; Sacc., Syll. fung., XVI, pág. 1.039.

En hojas vivas de *Trollius europaeus*, Le Capcir, Val de Galba (Cerdaña), 1.600 m. alt., leg. Hno. Sennen, 11, VII, 1916.—Asociada a la *Phyllosticta Trollii* Trail.

Algo extendida en Europa no estaba, sin embargo, citada en los Pirineos ni lo está en la Península.

107. **Ramularia Tulasnei** Sacc., in Mich., I, 1879, página 536; Sacc., Syll. fung., IV, pág. 203.—Ferr., Hyph. de la Fl. ital., pág. 808; Trav. e Sp. La fl. mic.

del Port. (Bol. da Soc. Brot. Coimbra, 1910, xxv, pág. 154.)—*Cylindrosporium Grevilleanum* Tul., in Sel. Fung. Carp., ii, 1863, pág. 288

En hojas de *Fragaria vesca*, Villaviciosa de Odón y Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolívar, vii, 1916.

Facies conidiana de la *Sphaerella Tulasnei* (Tul.) Sacc., parece ser común, en toda la Península, en las localidades donde se cultiva la planta parasitada.

DEMACIÁCEOS

AMERÓSPOROS

108. **Torula cistina** Thüm., in Boll. Soc. Adriat. di Sc. Nat. Trieste, 1880, vi, pág. 123.—Sacc., Syll fung., iv, pág. 255.— Ferr., Hyph. de la Fl. it., página 19.

En hojas viejas de *Cistus laurifolius*, Santa Gadea (Burgos), leg. Hno. Elías, 11, vii, 1915, comm. Hno. Sennen.

Especie que he citado ya de Cataluña y del Guadarrama.

109. **Torula herbarum** Link, in Magaz. Ges. Naturf. Freunde, Berlín, 1809, iii, pág. 21; Sacc., Syll. fung., iv, página 256; Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 224.— *Torula monilis* Pers., in Obs., i, 1796, pág. 25.— *Monilia herbarum* Pers., in Lyn. Fung., 1801, página 693.

En tallos secos de *Dahlia variabilis* cult., Cercedilla (Madrid), leg. C. Bolívar, viii, 1916.

Especie no citada en nuestra flora, pero sí repetidas veces en la lusitánica.

110. **Torula protea** Sacc., in Mich., ii, 1881, pág. 392.— Sacc., Syll. fung., iv, pág. 258.—Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 219.

En cañas secas de *Arundo Donax*, Segorbe (Castellón), leg. C. Pau, XI, 1913.

Esta especie está citada por mí de Sevilla.

DIDIMÓSPOROS

111. **Fusicladium pirinum** (Lib.) Fuck., in Symb. myc., 1869, pág. 357; Sacc., Mich., II, 1882, pág. 555 et Syll. fung., IV, pág. 346; Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 317.—*Helmintosporium pirinum* Lib., Exs. 1.832, núm. 188.—*Fusidium pirinum* Corda, Icon. 1837, I, 3, f. 53; Sacc., Syll. fung., IV, pág. 27.—*Fusicladium virescens* Bon., in Handb. Allg. Mykol., 1851, pág. 80, f. 94, etc.

En hojas de *Pirus* cult., Pontevedra, leg. Prof. L. Crespi, 6, VIII, 1916.

Citada de Huevar (Sevilla) por el Sr. Paúl, esta especie no debe ser rara en España, como no lo es en Portugal.

112. **Cladosporium fuligineum** Bon., in Abh. Geb. Myk., II, 1870, pág. 92.—Sacc., Syll. fung., IV, página 638.

En soros de *Uredo Ricini* sobre hojas de *Ricinus communis*, Jardín botánico de Cádiz, leg. Prof. de las Barras. II, 1913. En unión del *Fusarium uredinicolum* J. Müll.

No citada en la flora ibérica, y bastante rara, ha sido determinada por el Profesor Fr. Bubák en ejemplares que le remití.

La matriz es nueva para esta especie.

113. **Cladosporium elegans** Penz., in Mich., II, 1882, página 471.—Sacc., Syll. fung., IV, pág. 358.—Ferr., Hyph. de la Fl., et pág. 342.—Trav. e Sp., La Fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., Coimbra, 1910, XXV, pág. 146.)

En hojas de *Stachys maritima* (matrix nova). Playa de Can Tunis (Barcelona), leg. Hno. Sennen, 17, v.

Citada por mí de Sevilla en hojas de *Citrus Aurantium.*

114. **Cladosporium epiphyllum** (Pers.) Mart., Crypt. Erlang., 1817, pág. 351; Sacc., Syll. fung., IV, página 360; Ferr., Hyph. de la Fl. it., 334; Trav. e Sp., La Fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot. Coimbra, 1910, XXV, pág. 146.)—*Dematium epiphyllum* Pers., Syn. Fung., 1801, pág. 695.

En hojas secas y casi podridas de *Nerium Oleander,* Segorbe (Castellón), leg. C. Pau et B. Vicioso, I, 1916.

La he citado de Sevilla y de Cataluña sobre otras plantas.

115. **Cladosporium fasciculatum** Corda, in Icones fung., I, 1837, pág. 15, t. IV, f. 216.—Sacc., Syll. fung., IV, pág. 366.—Ferr., Hyph. de la Fl. ital., pág. 338.

En tallos viejos de *Scirpus lacustris,* Palazuelos (Guadalajara), leg. Profesor L. Crespi y J. Cuesta, VIII.

La he citado de Barcelona sobre *Iris germanica,* recolectada por el Profesor Caballero.

116. **Cladosporium graminum** (P.) Corda, in Icones Fung., I, 1837, pág. 14, t. III, f. 207; Sacc., Syll. fung., IV, pág. 365; Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 337; Trav. e Sp., La Fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., Coimbra, 1910, XXV, pág. 146.)—*Dematium graminum* Pers., in Myc. Europ., I, 1822, pág. 16.

En hojas de *Arundo Donax,* Madrid, La Moncloa, leg. J. Cuesta, 9, VII, 1916.—En hojas de *Glyceria plicata,* Llivia (Gerona), 1.200 m. alt., leg. Hno. Sennen.

Especie común en la Península, las dos citadas son de localidades o matrices no mencionadas. En *Arundo Donax* la encontré en unión del *Phoma rimosa* West.; en *Glyceria plicata* con *Puccinia graminis* Pers.

117. **Cladosporium herbarum** (Pers.) Link, in Magaz. Ges. Naturf. Freunde, Berlin, VIII, 1816, pág. 37; Sacc., Mich., II, 1882, pág. 472; Syll. fung., IV, página 350; Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 331; Trav. e Sp., La Fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., Coimbra, 1910, pág. 146); Berlese, Riv. di Pat. veg., 1895, págs. 9-10.—*Dematium herbarum* Pers., Tent. Disp. Meth. Fung., 1797, pág. 75.

En tallos medio secos de *Lepidium graminifolium*, Segorbe (Castellón), leg. C. Pau y B. Vicioso.

Especie también común, se cita por vez primera en la planta dicha. La encontré en unión de peritecas o picnidios no maduros, indeterminables, por tanto.

118. **Cladosporium Typharum** Desm., Exs., 1834, número 304.—Sacc., Syll. fung., IV, pág. 366.—Ferr., Hyph. de la Fl. ital., pág. 337.—Trav. e Sp., La Fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., Coimbra, 1910, XXV, pág. 147.)

En hojas viejas de *Typha australis*, Barcelona, hacia el Besós, leg. Hno. Sennen, 24, IX, 1916.

Nueva para la flora española, citada en la lusitánica por von Thümen.

119. **Scolecotrichum graminis** Fuck., in Symb. Mykol., 1869, pág. 107; Sacc., Michel., II, 1881, pág. 363 et Syll., fung., IV, pág. 348; Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 325; Trav. e Sp., La Fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., Coimbra, 1910, XV, pág. 147.)—*Azosma punctum* Lacr. in Bull. de la Soc. bot. de Fr., VIII, 1861, pág. 699.—*Passalora Dactylidis* Pass., in Erb. Critt. in Ser., II, 1880, núm. 998.

En hojas de *Agropyrum Pouzolzii* G. G. (matrix nova), Vallirana en Lladoner (Cataluña), leg. Hno. Sennen, 2, VII.

Citada en Cataluña sobre *Dactylis hispanica*.

120. **Polythrincium Trifolii** Kunze, Mykol. Heft I, 1871, pág. 13, f. 8, in tab., I; Sacc., Syll. fung., IV, página 370.—Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 352; Trav. e Sp., La Fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot., Coimbra, 1910, XXV, pág. 147.)—*Cephalothecium Polythrincium* Bon., Handb. Allg. Myk., 1851, página 82.

En hojas de *Trifolium pratense*, San Fernando (Madrid), leg. J. Cogolludo, 30, V, 1915; Palazuelos (Guadalajara), leg. Profesor L. Crespi y J. Cuesta, VIII.—En hojas de *Trifolium stellatum*, Sagunto, leg. C. Pau, 1916; Puerto Real (Cádiz), leg. C. Pau y comm., 1916.—En hojas de *Trifolium* sp., Calatayud (Zaragoza), leg. B. Vicioso, 1914.

Especie común en España, son estas citas de localidades o matrices no mencionadas anteriormente.

FEOFRAGMIOS

121. **Heterosporium variabile** Cooke, in Grevillea, V, 1877, pág. 123.—Sacc., Syll. fung., IV, pág. 480.—Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 449.

En hojas de *Spinacia oleracea*, Madrid, leg. 1, IV, 1916!

Especie nueva para la flora ibérica.

122. **Cercospora radiata** Fuck., in Symb. myc., 1869, página 354, nec Sacc., nec Pass.—Sacc., Syll. fung., IV, pág. 438.—Ferr., Hyph. de la Fl. it., página 422.

En hojas secas de *Anthyllis Timbalii* Senn., Val de Galba (Cerdaña), 1.900 m. alt., leg. Hno. Sennen, 10, VIII, 1916.—Asociada con la *Sphaerella Vulnerariae* Fuck.

Bastante extendida en Europa esta especie, no está citada en los Pirineos ni en la Península. La *Sphaerella Vulnerariae* Fuck. es, según este autor, su facies ascospórica.

123. **Cercospora helvola** Sacc., F. ital., 1881, t. 677.—Mich., II, 1882, pág. 556.—Syll. fung., IV, pág. 487; Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 422.

En hojas de *Trifolium Endressii* (matrix nova), Le Capcir, Val de Galba (Cerdaña), leg. Hno. Sennen, 11, VII, 1916.

Esta forma se acerca al tipo descrito en *Trifolium alpestre*, no a la Var. β *zebrina* (Pass.) Ferr. = *C. zebrina* Pass., común en otros *Trifolium* ni a la *C. Stolziana* Magnus del *Trifolium repens* del Tirol.

Sólo citada en Italia y Alemania, es especie nueva para la flora pirenaica.

DICTIÓSPOROS

124. **Fumago vagans** Pers., Myc. Eur. I, 1822, pág. 9.—Sacc., Syll. fung., IV, pág. 547.—Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 858.—Trav. e Sp. La Fl. mic. del Port. (Bol. da Soc. Brot. Coimbra, 1910, XXV, pág. 147.)

En hojas de *Salix cinerea,* Caldegas (Cerdaña), 1.200 m., leg. Hno. Sennen, 6, XI.—En hojas de *Glyceria (caespitosa?)* Vallée de la Rahuc (Cerdaña), leg. Sennen, 30, VIII.—En hojas de *Galium rigidum*, Targassone (Cerdaña), 1.600 m. alt., leg. Hno. Sennen, 27, VIII.—En hojas de *Brachypodium silvaticum*, Vallée de la Rahuc (Cerdaña), leg. Sennen, 30, VIII.

Especie común; son éstas localidades o sustratos no mencionados en la región.

125. **Tetraploa muscicola** Gz. Frag., in Bol. de la R. Soc. Esp. de Hist. Nat., 1916, pág. 370.

En hojas y tallos de *Lophozea quinquedentata* (Huds.) Cogn., Ortigosa (Logroño), comm. Dr. A. Casares, 1917.

Descrita sobre *Anura multifida*, de la misma localidad.

126. **Macrosporium torulosum** Pass., in Erb. Crittg., Ital., Sér. II, 1880, núm. 999.—Sacc., Syll. fung., IV, pág. 531.—Ferr., Hyph. de la Fl. it., pág. 509.

Conidiis rariis continuis, minutis usque 18 μ diam., flavido-pellucidis, dein 1-septatis non vel vix constrictis, vel muriformibus, disciformis, constrictis, fuligineis, 28-60 × 20-30 μ.—In ramulis siccis *Fici Caricae* prope Galapagar (Madrid), leg. Profesor Caballero, 10, IX, 1916.

Linda especie, bastante rara, nueva para la flora ibérica.

127. **Macrosporium ramulosum** Sacc., Fung. it., 1881, t. 854; Syll. fung., IV, pág. 527; Ferr. de la Fl. it., pág. 500.—*Stemphylium ramulosum* Sacc., in Mich., I, 1878, pág. 360.

En tallos medio podridos de *Thapsia villosa*, Cercedilla, cerca de la Estación Alpina de Biología, leg. C. Bolívar y J. Cuesta, 30, I, 1916.

Es nueva para la flora ibérica.

ÍNDICE ALFABÉTICO

de las especies de hongos comprendidos en este trabajo, sin incluir los sinónimos.

	Págs.
Aposphaeria fibricola	692
Ascochyta graminicola	698
— — Var. aciliolata	699
— Lathyri	699
— nebulosa	699
— — F. foliicola	700
— Pisi	700
Asteroma graminis	692
— reticulatum	691
Camarosporium hendersonioides	714
— polymorphum	714
— — Var. diplodiopsis	714
Cercospora helveola	735
— radiata	734
Cercosporella aquatilis	724
— Sennenis	724
Chaetomella atra	696
Cicinnobulus Artemisiae	691
Cladosporium elegans	731
— epiphyllum	732
— fasciculatum	732
— fuliginosum	731
— graminum	732
— herbarum	733
— Typharum	733
Coniothyrium concentricum	693
— — Var. Adenocarpi	693
— — Var. Agaves	693
— fuscidulum	694
— insitivum	694
— Lycii	694
— Montagnei	695
— olivaceum	695
— — F. hispanica	695
— — F. Retamae	695
— — Var. Sarothamni	695
— Tamariscis	696
Cylindrosporium septatum	719
— — F. pyrenaica	719
Diplodia Gleditschiae	697
— melaena	697
Diplodina Bolivarii	698
— vincicola	698
Discella Berberidis	717
Epicoccum purpurascens	721
Fumago vagans	735
Fusarium roseum	720
— uredinicolum	721
Fusicladium pirinum	731
Hendersonia culmicola	700
— — Var. Catalaunica	700
Heteropatella umbilicata	718
Heterosporium variabile	734
Leptostroma Luzulae	717
Leptothyrium Natricis	716
— Periclymeni	716
— — F. hispanica	716
Macrophoma Salieri	691
Macrosporium ramulosum	736
— torulosum	735
Marsonia Juglandis	719
— Rosae	719
Melasmia salicina	717
Microdiplodia brachyspora	697
Oidiopsis taurica	723
Oidium erysiphoides	721
— leuconium	722
— quercinum	723
Ovularia Bistortae	723
Pestalozzia Coffeae	720
Phleospora Mori	720
Phoma bupleiricola	687
— dulcamarina	687
— gallicola	687
— herbarum	688
— lepidiicola	688
— lusitanica	688
— melaena	688

	Págs.
Phoma melaena f. Silenes	688
— oleracea	689
— — F. Anthirhinum-litigiosi	689
— Opuli	689
— phacidioides	689
— rimosa	689
— samararum	690
— Stemphyllii	690
Phomopsis demissa	685
— Dulcamarae	686
— occidentalis	686
Phyllosticta Caricis	682
— Casaresii	682
— — F. Barbulae	682
— chondrillina	683
— Cuestae	683
— Dactylidis	683
— Hieracii	684
— Macrochloae	684
— macrothecia	684
— Trollii	685
Placosphaeria myriospora Maire.	692
Polystigmina rubra	715
Polythrincium Trifolii	734
Ramularia Anagallidis	725
— Cupulariae	725
— Daniloi	726
— Erigerontis	726
— Imperatoriae	726
— Knautiae	727
— nigricans	727
— Onopordi	727
— Phyteumatis	728
— Picridis	728
Ramularia pratensis	728
— silvestris	729
— Scorzonerae	729
— Trollii	729
— Tulasnei	729
Rhabdospora Lebretoniana	713
— — F. Dulcamarae	713
— Rutae	713
— — Var. hispanica	714
Scolecotrichum graminum	733
Septoria Andryalae	701
— Bupleuri	701
— caricina	701
— Cirsii	709
— cotylea	709
— Crespiniana	709
— Gentianae	710
— — Var. Erythraeae	710
— guadarramica	710
— Helianthemi	711
— Koeleriae	711
— Plantaginea	711
— podgoricensis	712
— Polygonina	712
— — Var. hispanica	712
— Rosae-arvensis	
— tenella	713
— — F. europaea	713
Sporonema hiemale	718
Tetraploa muscicola	735
Torula cistina	730
— herbarum	730
— protea	730
Vermicularia Liliacearum	692

NEURÓPTEROS NUEVOS DE ESPAÑA (*)

POR EL R. P. LONGINOS NAVÁS, S. J.

TERCERA SERIE

Familia Efeméridos.

21. **Rhithrogena diaphana** sp. nov. (fig. 6.ª)

Caput oculis in sicco fuscis.

Thorax testaceus; mesonotum postice, metanotum subtotum fuscescens.

Abdomen fulvum, superne fascia transversa ad marginem posticum stria laterali obliqua fusca, duobus ultimis segmentis totis testaceis, haud fuscatis, ultimo tergito postice obtuse producto; cercis pallidis, fulvo-albis, apice segmentorum tenuiter fuscato, apicem versus diluto; copulatore duobus ramis cylindricis, rectis, elongatis, apice bidentatis, dente interno brevi, externo grandi, extrorsum oblique elongato; forcipe articulis fuscescentibus (fig. 6.ª)

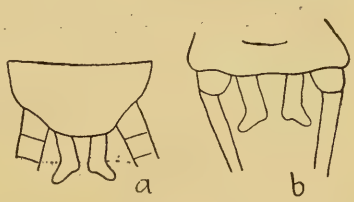


Fig. 6.ª
Rhithrogena diaphana ♂ Nav.
Extremo del abdomen: *a*, visto por encima; *b*, visto por debajo (Col. m.).

(*) Este artículo, excepto la descripción de una especie, lo envié a Madrid el 11 de Abril de 1916; mas habiéndose extraviado el original he podido reconstituirlo. Y aunque con posterioridad a su redacción he admitido como órdenes autónomos algunos grupos que antes se consideraban como familias, v. gr., Efeméridos, Pérlidos, Siálidos, etcétera, conservo la denominación anteriormente dada por seguir el orden de las series anteriores.

Pedes fulvi, stria externa fusca brevi ad medium femorum, genibus obscuratis; longitudine articulorum tarsi anterioris ♂ fere 1 : 5 : 4 : 3 : 1,3.

Alæ hyalinæ, vitreæ, irideæ; reticulatione fulva; venis paulo obscurioribus.

Ala anterior regione stigmatica venulis fere 10, rectis, regularibus; venulis reliquis plerumque areolas rectangulares formantibus.

Long. corp. ♂	6	mm.
— al. ant.	7,4	—
— al. post.	2,7	—

Patria. Humoso, Viana del Bollo (Orense), 7 de Julio de 1915 (Col. m.).

22. **Bætis longinervis** sp. nov. (fig. 7.ª).

Similis *tenaci* Eat. Statura minore; niger.

Caput et thorax picei, nitidi; oculis in sicco nigris.

Abdomen fuscum, inferne pallidius, margine postico segmentorum obscuriore; cercis albis, ad basim vix fuscescente annulatis, seu ad articulationes obscurioribus.

Pedes femoribus ferrugineo tinctis, tibiis tarsisque albidis.

Ala anterior parte latiore ante medium sita; area stigmali fere 6-7 venulis simplicibus dotata; area radiali angusta, 3-4 venulis; area inter sectorem et radium lata, duabus venulis ad medium citra stigma.

Fig. 7.ª
Bætis longinervis ♂ Nav.
Ala posterior (Col. m.).

Ala posterior (fig. 7.ª) fere ter longior quam latior; margine costali dente acuto, mediocri; 3 venis, prima anteriore ad marginem costalem, secunda ad apicem ipsius, tertia longa, margini postico parallela, ad ultimum alæ tertium finiente; alia vena intercalari ad mar-

ginem externum inter venas secundam et tertiam; margine postico leviter concavo.

Long. corp.	.....	3,7 mm.
— al. ant.	.....	5 —
— al post.	.....	6,5 —

Patria. Les (Lérida), en el valle de Arán, 21 de Julio de 1915 (Col. m.).

Familia **Pérlidos.**

23. **Nemura subulata** sp. nov. (fig. 8.ª).

Caput nigrum, nitidum, inter ocellos leviter concavum, pubescentia fulva sparsa brevique; oculis nigro-fuscis, ocellis testaceis, tuberculo deplanato vel levi elevationi insertis; palpis nigris; antennis fuscis, ad articulationes et ad basim obscurioribus.

Prothorax transversus, fere duplo latior quam longior, niger, nitidus, rugosus, marginibus lateralibus rectis. Meso-et metathorax picei.

Abdomen nigrescens, processu ultimi segmenti fulvo, arcuato, marginibus lateralibus parallelis; cercis brevibus, cylindricis, apice oblique truncatis, lamina subgenitali brevi, haud duplo longiore quam latiore, lata, apice rotundata, fulva; lobo posteriore decimi sterniti in processum subuliformem divergentem fuscum producto (fig. 8.ª, *a, b, c*).

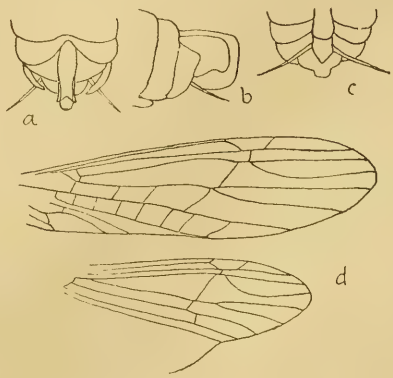


Fig. 8.ª
Nemura subulata ♂ Nav.
a, b, c, extremo del abdomen visto por encima, de lado y por debajo; *d,* alas (Col. m.).

Pedes fulvi, apice femorum et tibiarum subfusco tarsis; subtotis fuscis.

Alæ (fig. 8.ª, *d*) hyalinæ, irideæ, apice elliptice rotundatæ;

reticulatione fusco-pallida; ramo sectoris radii ad alæ apicem recto.

Ala anterior reticulatione ad χ levissime fusco marginata; fere 4 venulis procubitalibus, 6 8 cubitalibus.

Ala posterior venulis intermedia (ad χ) et procubitali secunda fere in lineam continuatis; procubito furca apicali longa, triplo longiore suo pedunculo.

Long. corp. ♂.	4	mm.
— al. ant.	9,8	—
— al. post.	8,5	—

Patria. Veruela (Zaragoza), 1914. Otro ejemplar ♀ de Castiello (Huesca), leg. Maynar, 7 de Julio de 1915, parece la misma especie, de color más obscuro, especialmente las patas. Sus dimensiones son: ala ant., 7,5 mm., ala post., 7 mm. (Col. m.).

Familia Siálidos.

24. **Sialis didyma** sp. nov. (fig. 9.ª).

Similis *fuliginosæ* Pict. Nigra, nitida.

Caput ruguloso-impressum; callis occipitalibus ferrugineis, mediis longitudinalibus, antrorsum leviter divergentibus et dilatatis; sulco verticis longitudinali medio distincto, transverso parum manifesto, retrorsum obtuse anguloso; palpis antennisque nigris.

Fig. 9ª
Sialis didyma ♂ Nav.
Extremo del abdomen visto de lado (Col. m.).

Thorax ater, nitidus.

Abdomen nigrum, nitidum, nigro pilosum; cercis superioribus ♂ elongatis, ad medium angulatis, dein sensim angustatis, apice acutis; copulatore seu lobo basilari fulvo, subrectangulari, apice seu inferne bidentato (figura 9.ª); lamina subgenitali apicem abdominis haud attingente, nigra, pilosa.

Pedes nigri, pilosi, calcaribus tibiarum minutis.

Alæ membrana hyalina, in quarto apicali præter margines fuliginoso tincta; pilis densis, brevibus, nigris, solum sub lente visibilibus; reticulatione forti, nigra, stigmate fusco-nigro.

Ala anterior membrana in tertio basilari fortiter fuliginoso tincta, fascia pallidiore inter cubitum et primam venam axillarem; venula subcostali ultra sextam venulam costalem, paulo ultra medium primæ cellulæ radialis sita; procubito initio seu ad confluentiam cum cubito forti, mox usque ad secundam venulam intermediam tenui, striola pallida utrimque marginato; una venula inter primam et secundam axillarem; secunda axillari ramo simplici elongato.

Ala posterior membrana in $^3/_4$ basilaribus et disco pallida, pilis minutis tuberculiformibus, solum sub lente visibilibus; tractu medio procubiti tenui; cubiti ramo anteriore furcato, posteriore simplici, venula cum pedunculo rami antici conjuncto.

Long. corp. ♂	7,6	mm.
— al. ant.	12	—
— al. post.	10,7	—

Patria. Les (Lérida), leg. Codina, 21 de Julio de 1915. (Col. m.).

De la *fuliginosa* Pict. la distingue manifiestamente la estructura del aparato genital externo. El aspecto de las alas es asimismo bien distinto; ambas ofrecen un ancho limbo apical obscuro que sigue desde el estigma hasta el fin del cúbito; además la mancha basilar del ala anterior se ve dividida en dos secciones, anterior y posterior, por una faja pálida que va del cúbito a la primera vena axilar hasta el margen, de suerte que la mancha posterior se detiene en esta primera vena axilar.

25. **Sialis excelsior** sp. nov. (fig. 10).

Similis *lutariæ* L. Nigra.

Caput opacum, grosse rugoso-granulatum; vertice sulco medio longitudinali et laterali obliquo in ∧ supra clypeum

profundis, distinctissimis; callis occipitis fuscis, mediis longitudinalibus parallelis, antrorsum leviter dilatatis et rotundatis, lateralibus quatuor rotundato-ellipticis, in rhombum elongatum dispositis; oculis fuscis; antennis palpisque nigris.

Thorax niger, nitidus.

Abdomen nigrum, nitidum, griseo breviter sparseque pilosum; cercis superioribus declivibus, triangularibus, apice obtusis; lamina subgenitali grandi, apicem abdominis superante, triangulari, apice rotundata, superne concava (fig. 10).

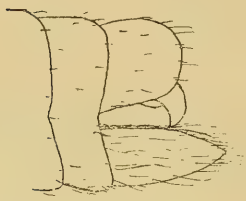


Fig. 10.
Sialis excelsior ♂ Nav.
Extremo del abdomen visto de lado (Col. m.).

Pedes nigri, fusco pilosi; calcaribus tibiæ posterioris ferrugineis, acutis, brevibus; unguibus arcuatis, basi fortiter dilatatis.

Alæ latæ, apice elliptice rotundatæ; reticulatione forti, fusca; membrana hyalina, pilis densis brevibusque fuscis obscurata; thyridio elongato; stigmate truncato.

Ala anterior costa externe seu antrorsum fulvescente a basi ad primam venulam; venula subcostali ad primum tertium primæ cellulæ radialis radio inserta, seu longe ante hujus medium; procubito ab initio seu a separatione a cubito ad secundam venulam intermediam tenui, striola longitudinali pallida utrimque limbato; postcubito et prima vena axillari simplicibus; secunda axillari furcata aut ramosa.

Ala posterior pallidior, maxime in medio interno; thyridio ad secundam venulam intermediam elliptico-elongato, distincto; venula recurrente brevi inter basim sectoris et procubitum.

Long. corp. ♂.....	7 mm.	♀.....	8 mm.
— al. ant.....	10 —	.....	12 —
— al. post.....	9,5 —	.....	11 —

Patria. Aneto (Huesca). Cogí más de 20 ejemplares en unas lagunillas situadas enfrente del Aneto, por la parte septentrional de este monte, a unos 3.000 m. de altura, en una excursión memorable realizada el 26 de Julio de 1915.

Comparada esta especie con varios ejemplares típicos de la *S. lutaria* L. que poseo de Austria, Bélgica e Inglaterra, aparecen, además de las diferencias manifiestas del aparato genital del ♂, otras que conviene consignar.

Las alas son proporcionalmente más anchas, con el ángulo posterior más pronunciado, hallándose la anchura máxima del ala al nivel de este ángulo; las horquillas marginales externas, más cortas y anchas; la membrana, más peluda y obscura; en el ala anterior la venilla subcostal, más interna; en la posterior el tiridio, más distinto.

Familia Limnofílidos.

26. **Grammotaulius basilicus** sp. nov. (fig. 11).

Caput testaceo-rufum, pilis stramineis pallidis; oculis nigris; facie pilis aliquot fuscis longis; fascia albida oblique utrimque ante antennarum basim, fere in /\; palpis testaceis, articulo ultimo fuscescente, tenui, articulo primo maxillarium longo, fere longiore tertio; antennis fortibus, ala anteriore haud longioribus, testaceo-rufis, articulo primo cylindrico, capite longiore.

Thorax ferrugineus, inferne testaceo-plumbeus, pilis sericeis albis ad ortum coxarum. Mesonotum ad latera fuscum.

Abdomen superne viridescens, inferne testaceo-viride; cercis superioribus a latere visis rectangularibus, margine postico concavo, nigro limbato, inferne concavo, margine ipso denticulato (fig. 11, *a, b*).

Pedes testacei. Coxæ anticæ et posticæ margine externo pilis aureis in seriem limbatæ; intermediæ inferne similiter pilosæ. Femora cylindrica, breviter pilosa. Tibiæ tarsi-

que fulvo-aureo pilosi, spinis nigris, spinis tibiæ anterioris testaceis; calcaribus 1, 3, 4 testaceis, longitudine subæqualibus, tibiæ anterioris breviore. Tarsi anteriores articulis 1-4 longitudine decrescentibus; ceteri articulo primo multo longiore.

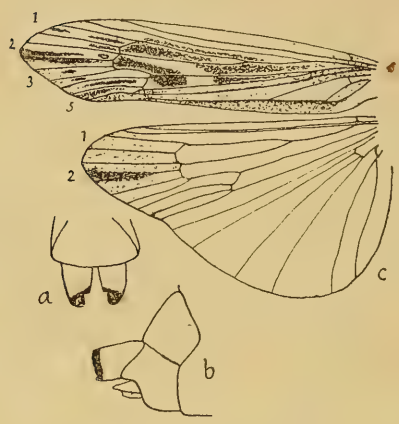


Fig. 11.
Grammotaulius basilicus ♂ Nav.
a, b, extremo del abdomen, visto por encima y de lado; *c,* alas (Col. m.).

Ala anterior (fig. 11, *c*) subacuta; reticulatione pallida; membrana fulvo leviter tincta; pilis fuscis strias efficientibus, distinctiore et obscuriore ad 4 ramum apicalem et ad medium alæ, ad cellulas discalem mediam et thyridialem; fenestra oblique interrupta; area posteriore pariter; cellula discali duplo longiore suo pedunculo; nygmate in area thyridiali sensibili.

Ala posterior (fig. 11), hyalina, in tertio apicali leviter fulvo tincta, stria ad 4 ramum apicalem fulvo-fusca; reticulatione pallida; cellula discale saltem sesquilongiore suo pedunculo.

Long. corp. ♂	14	mm.
— al. ant.	19	—
— al. post.	16,4	—

Patria. Escorial, Lauffer, leg. 1915 (Col. m.).

En la longitud de la celdilla discal de ambas alas y en los dibujos del ala anterior esta especie a primera vista se reconoce diferente de las especies congéneres afines.

27. **Limnophilus diacanthus** sp. nov. (fig. 12).

Similis *nigricipiti* Zett.

Caput fuscum, pilis faciei fulvis, verticis nigris, longis,

aliquot fulvis; verrucis posticis nigris, pilis nigris hispidis; oculis fusco-nigris; palpis testaceis; antennis fortibus, fuscis, angustissime fulvo annulatis, primo articulo cylindrico, grandi, nigro, pilis nigris hispido.

Thorax superne piceus, pilis nigris, inferne fusco-niger.

Abdomen fusco-nigrum, linea laterali ad connectivum et fascia laterali longitudinali ventrali testaceis, ♂, ultimo tergito (fig. 12, *a, b*) margine postico recto, processu rotundato declivi, spinulis nigris obsito; unguiculis longis, cercos superiores excedentibus, triangulari-laminaribus, divergentibus, fulvis, margine superiore nigro (fig. 12, *c*); cercis superioribus ovali-lanceolatis, fulvis, fulvo pilosis; cercis inferioribus fulvis, parvis, in dentem sursum erectum attenuatis.

Pedes fulvi, coxis fusco-nigris, pilis aureis marginalibus; femoribus ferrugineis, anterioribus fuscescentibus; apice tibiarum et articulorum tarsorum nigris; ultimis tribus articulis tarsi posterioris fuscescentibus.

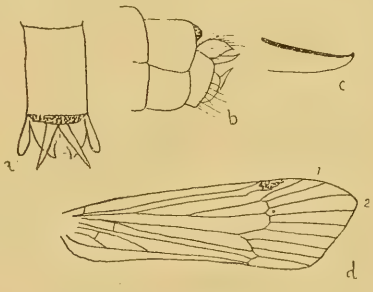


Fig. 12.
Limnophilus diacanthus ♂ Nav.
a, b, extremo del abdomen, visto por encima y de lado; *c,* uña separada; *d,* ala anterior (Col. m.).

Ala anterior (fig 12, *d*) angusta; apice parabolico; margine externo obliquo; membrana fulvo leviter tincta, maculis fuscis conspersa, densioribus et obscurioribus ad aream thyridialem et posteriorem, dilutioribus ultra anastomosim, punctum fusco-nigrum efficientibus ad stigma et arcum radii; reticulatione subtota fusca, pallido interrupta; puncto hyalino ad thyridium, minore ad arculum; cellula discali sesquilongiore suo pedunculo, margine anteriore subrecto vel leviter sinuoso; area thyridiali duos ramos extrorsum emittente.

Ala posterior hyalina, iridea, ad apicem leviter fulvo tincta; reticulatione fulvo-fusca; pedunculo cellulæ discalis e sesquilongiore; cellula apicali IV basi brevi.

Long. corp. ♂	10	mm.
— al. ant.	12	—
— al. post.	10,6	—

Patria. Escorial, Fuente de la Teja, Lauffer (Col. m.).

Familia Hidropsíquidos.

28. **Diplectrona clara** sp. nov. (fig. 13).

Similis *felici* Mac Lacht.

Caput fusco-ferrugineum, pilis fulvis vestitum; verrucis posticis testaceis; oculis fuscis; palpis fulvis; antennis fulvis, apice articulorum et falsis suturis mediis saltem in medio basilari fuscescentibus, interne crenulatis.

Thorax testaceus, verrucis concoloribus, pilis fulvis.

Abdomen superne fuscum, inferne ferrugineum, lamina supraanali triangulari; cercis fulvis, angustis, laminam hanc parum excedentibus (figura 13, *b, c*).

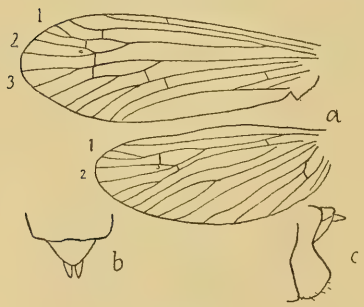


Fig. 13.
Diplectrona clara ♀ Nav.
a, alas; *b, c*, extremo del abdomen visto por encima y de lado (Col. m.).

Pedes fulvi, calcaribus pilisque concoloribus, coxis testaceis.

Ala anterior (fig. 13, *a*) pubescentia fulvo et fusco mista, fascias irregulares transversas fractas fuscas et plagas fulvas latiores efficiente; fimbriis fuscis, fulvo interruptis; reticulatione ad alæ basim fulva, in medio apicali, maxime ad apicem, fusca; furca apicali prima brevi, subæquali suo pedunculo, tertia multo longiore et la-

tiore, breviter petiolata; venulis plerumque perpendicularibus.

Ala posterior (fig. 13) iridea, pubescentia et reticulatione fuscis, margine antico sinuoso; furca apicali prima sesquilongiore suo pedunculo, secunda duplo longiore, tertia breviore secunda angusta.

Long. corp. ♀	5	mm.
— al. ant.	8	—
— al. post.	6,8	—

Patria. Escorial, Lauffer (Col. m.).

De la *D. felix* Mac Lachl. se diferencia, según ejemplares ♂ de mi colección y la descripción y figuras de Mac Lachlan, en lo siguiente: El tamaño es algo mayor; el ala anterior proporcionalmente más estrecha; las horquillas apicales de ambas alas de diferentes longitudes; las venillas, en general, más perpendiculares a las venas; los cercos superiores más estrechos y cortos. Además el color del tórax es totalmente diferente, asimismo de las patas, etc.

Familia Molánidos.

29. **Beræa valirana** sp. nov. (fig. 14).

Similis *pullatæ* Curt.

Nigra, nigro pilosa.

Caput antennis fortibus, nigris, nigro pilosis, primis articulis pallidioribus.

Thorax niger, opacus.

Abdomen fusco-nigrum, marginibus posterioribus segmentorum, linea laterali seu connectivo griseo; ultimo tergito ♀ triangulariter producto; cercis ♂ brevibus, parum prominentibus, testaceis.

Pedes fusci, fusco pilosi, genibus tarsisque pallidioribus.

Alæ fuscæ, pubescentia fusca, densa, fimbriis longis; reticulatione fusco-fulva, parum visibili, furca apicali 5 præsente.

Ala anterior apice elliptice rotundata, ante apicem dilatata; maculis griseis minutis respersa.

Fig. 14.
Beræa valirana Nav.—Ala posterior (Col. m.).

Ala posterior (fig. 14) subacuta, sublanceolata, margine anteriore flexuoso; marsupio ♂ nullo; sectore radii bis furcato; venula intermedia ultra divisionem sectoris inserta.

Long. corp. ♂.....	2,5 mm.	♀.....	3	mm.
— al. ant.....	4,2 —	.....	4,8	—
— al. post.....	3 —	.....	3,5	—

Patria: Andorra. Canillo, 9 y 10 de Julio; Soldeu, 10 de Julio de 1917, a orillas del río Valira. (Col. m.).

Familia Riacofílidos.

30. **Agapetus odonturus** sp. nov. (fig. 15).

Etim. Del gr. ὀδούς, *diente*, y οὖρα, *cola*.

Similis *nimbulo* Mac Lachl.

Caput nigrum, pilis flavidis; verrucis occipitalibus ferrugineis; palpis antennisque nigris, nigro pilosis.

Thorax niger, pilis flavidis.

Abdomen nigrum, pilis flavidis. Copulatoris valvæ (figura 15, *a, b*) longæ, filiformes, apice sursum et extrorsum arcuatæ, fuscæ, apice acutæ, bene visibiles superne et infer-

ne, cercis inferioribus longiores. Cerci inferiores (fig. 15, *a, b*) obtusi, nigri, basi contigui, interne ante medium circulariter emarginati, in medio apicali dentati. Processus sexti sterniti testaceo-flavus; tenuis, arcuatus, apice leviter incrassatus, apicem noni sterniti æquans vel superans.

Pedes fusci, pallido pilosi, apice coxarum totisque tarsis testaceis, calcaribus fuscis; tibiis posticis fusco-testaceis.

Fig. 15.
Agapetus odonturus ♂ Nav.
Extremo del abdomen: *a*, visto de lado; *b*, visto por debajo (Col. m.).

Alæ angustæ, apice rotundatæ, membrana fusco tincta; reticulatione fusca.

Ala anterior furca apicali 1 longa, 2 longiore, 3 paulo, vix longiore suo pedunculo, 4 duplo saltem breviore.

Ala posterior pallidior, furca apicali 1 brevi, plus duplo breviore suo pedunculo, 3 paulo longiore.

Long. corp. ♀	2,5	mm.
— al. ant.	4,2	—
— al. post.	2,8	—

Patria. Salardú (Lérida), 23 de Julio de 1915 (Col. m.).

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE TOMO

Páginas.

Constitución de la Academia en 1.º de julio de 1916:
Académicos de número..... 5
Académicos electos..... 6
Académicos Corresponsales nacionales..... 7
Académicos Corresponsales extranjeros..... 8
Conferencias sobre Física matemática. Teoría cinemática de los gases (primera parte), por *José Echegaray*. Conferencia décimaséptima..... 11
Conferencias sobre Física matemática. Teoría cinemática de los gases (primera parte), por *José Echegaray*. Conferencia décimaoctava..... 39
Conferencias sobre Física matemática. Teoría cinemática de los gases (segunda parte), por *José Echegaray*. Conferencia décimanovena..... 61
Los poliporáceos de la flora española (estudio crítico y descriptivo de los hongos de esta familia), por *Blas Lázaro e Ibiza*..... 87, 137, 209, 289 y 369
Don José Echegaray, por *José Rodríguez Mourelo*..... 121
Eudio-Grisúmetro. Nuevo aparato industrial para el ensayo de los gases combustibles, por *Enrique Hauser*..... 165, 233, 308 y 385
Estudio de los isobutilxantogenatos metálicos, por *Ricardo Montequí Díaz de Plaza*..... 185, 272 y 347
Contribución al conocimiento de la electrólisis con corriente alterna, por *Antonio Ríus Miró*..... 249, 324 y 403
Fototropia de los sistemas inorgánicos, por *José Rodríguez Mourelo*..... 453

Páginas.

Algo sobre los tres problemas principales insolubles, con el solo auxilio de la regla y el compás ordinario, por *Nicolás de Ugarte*..... 469, 521 y 585
La Homeomeria (ensayo de sistematización de las analogías físico-químicas), por *G. Urbain*..... 506
Nuevas consideraciones sobre el problema de la Atlantis, por *Lucas Fernández Navarro*..... 537
Las reacciones de Perkin y de Klaisen en los organismos, por *Obdulio Fernández*..... 553
Análisis de algunas mieles españolas, por *José Ranedo Sánchez*..... 564 y 645
Estudio monográfico de la sección «Trauliae» (Orth., Locustinae), por *Cándido Bolívar y Pieltain*..... 605
Contribución al conocimiento de los Deuteromicetos de España, por *Romualdo González Fragoso*..... 681 y 709
Oxidaciones catalíticas, por *José Puyal Gil*..... 703
Neurópteros nuevos de España (tercera serie), por el *Reverendo Padre Longinos Navás, S. J.*..... 739

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

Págs.

I.—Contribución al conocimiento de los Deuteromicetos de España, por *Romualdo González Fragoso.* (Conclusión.) 709

II.—Neurópteros nuevos de España, por el *R. P. Longinos Navás, S. J.* 739

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 12 pesetas en España y 12 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **1,50 pesetas.**

SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01224 1642